Доклады Академии Наук СССР

НОВАЯ СЕРИЯ

1933

Октябрь—ноябрь—декабрь (№№ 1—6)

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Антонов-Романовский В. В. и **Левшин В. Л.** О применении гиперболической функции для описания затухания фосфоров. 5 205.*

Антонов-Романовский В. В., Левшин В. Л. и **Тумерман Д. А.** О фотографировании в инфракрасной части спектра по методу тушения фосфоресцирующих экранов. 6 276.

Асаткин Б. П. Выход докембрийских кристаллических пород и дислоцированного палеозоя в южной части Ленинградской области. 5 237.

Барменков Я. Н. см. **Новиков В. А.**

Борисяк А. А. Акад. О новом мастодонте из нижне-миоценовых отложений Казакстана. 1 34.

Броиштейн М. П. О пределах применимости формулы Клейна-Нишины. 6 272.

Вейнгеров М. Л. О новом приборе для измерения радиации. 4 149.

Вер О. И. и **Романов М. М.** Сплавы устойчивые в фосфорной кислоте. 3 111

Виноградов И. М. Акад. Об одной тригонометрической сумме и ее приложениях в теории чисел. 5 195.

Виноградов И. М. Акад. О некоторых тригонометрических суммах и их приложениях 6 249.

Волощук В. М. К биологии шалфейного клещика Phyllocoptes obtusus Nalepa. 5. 24

Ворожцов Н. Н. (младший) и **Карлаш П. В.** Взаимодействие орто- и пара-дихлорбензола с закисью меди и водой. 5 221.

Ворожцов Н. Н. (младший) и **Миценгендлер С. П.** Взаимодействие хлорбензола со средним и кислым сернистым натрием. 6 291.

Геллер С. Ю. и **Кунин В. Н.** О происхождении грядовых песков. 2 86.

Геллер С. Ю. и **Кунин В. Н.** О происхождении современных континентальных песчаных накоплений 4 187.

Гельд Н. А. и **Ткачев А. Д.** Влияние поверхностно-активных веществ на скорость испарения углекислоты из пересыщенных растворов. 6 296.

Гербер Е. Х. см. **Новиков В. А.**

Граве Д. А. Об одном обобщении теоремы Акселя Туэ 6 263.

Гречушкиков А. И см. **Новиков В. А.**

Гринберг А. А. и **Птицын Б. В.** Объемные определения металлов платиновой группы. 6 284.

Гринберг А. А., Филиппов А. Н. и **Ясвонский И. И.** О нахождении галлия в сульфидных рудах Ридера (Алтай). 2 66.

Гринберг А. А. и **Шульман В. М.** Об изомерных палладодиаминах. 5 215.

Динцес А. И. Кинетика и механизм распада углеводородов. 4 153.

Длугач В. Я см. **Левитская М. А.**

Еропкин Д. И. К вопросу о присутствии кислорода в атмосфере Марса. 3 100.

Еропкин Д. И О спектрах полярной и экваториальной области Юпитера. 4 143.

Звягинцев О. Е., Лебединский В. В. и **Филиппов А. Н.** О нахождении платины в сернистых рудах. 4 165.

Зелинский Н. Д. Акад. и **Шуйкин Н. И.** О гидрировании фуранового ядра осмиевым катализатором. 2 60.

Иваненко Д. Д. Составные части атомных ядер. 2 50

Иванников П. Я., Фрост А. В. и **Шапиро М. И.** Влияние температуры прокаливания на

* Цифры в конце заглавий статей означают: первая (жирная) — номер, следующая — страницу.

каталитическую активность и другие свойства окиси цинка. 3 124.

Карлаш П. В. см. **Ворожцов Н. Н.** (младший).

Ковда В. А. и **Лебедев Н. Н.** К новейшей истории Каспийской равнины. 1 40.

Кузьмин Р. О. О некоторых Диофантовых приближениях. 1 9.

Кунин В. Н. см. **Геллер С. Ю.**

Лебедев Н. Н. см. **Ковда В. А.**

Лебединский В. В. см. **Звягинцев О. Е.**

Левитская М. А. и **Длугач В. Я.** Селеновое соединение большой термоэлектрической силы. 3 106.

Левшин В. Л. и **Антонов-Романовский В. В.** О применении гиперболической функции для описания затухания фосфоров. 5 205.

Левшин В. Л., Антонов-Романовский В. В. и **Тумерман Д. А.** О фотографировании в инфракрасной части спектра по методу тушения фосфоресцирующих экранов. 6 276.

Линник В. П. Прибор для интерференционного исследования отражающих объектов под микроскопом („микроинтерферометр"). 1 18.

Линник В. П. Простой интерферометр для исследования оптических систем. 5 208.

Медведев Н. Н. Получение мутаций у Drosophila melanogaster под влиянием комбинированного воздействия Х-лучей и солей тяжелых металлов. 5 230

Миценгендлер С. П. см. **Ворожцов Н. Н.** (младший).

Неуймин Г. Г. Резонансное возбуждение спектра таллия в парах его галоидных солей. 5 212.

Новиков В. А. и **Гербер Е. Х.** Индуцирование каучукообразования ультрафиолетовыми лучами. 3 131.

Новиков В. А., Гречушников А. И., Барменков Я. П и **Носов А. К.** Ассимиляция и каучукообразование у тау-сагыза. 2 78.

Носов А. К. см. **Новиков В. А.**

Орехович В. Н. К вопросу об активации протеолиза в регенерирующих тканях. 1 27.

Пеккер М. см. **Рихтер А. А.** Акад.

Полынов Б. Б. Типы коры выветривания и их распределение в зависимости от геоморфологических условий. 3 137.

Прилежаева Н. А. Тушение атомной флуоресценции таллия посторонними газами. 6 280.

Птицын Б. В. см. **Гринберг А. А.**

Ранцан В. см. **Рихтер А. А.** Акад.

Рихтер А. А. Акад., **Ранцан В.** и **Пеккер М.** К вопросу о контроле „яровизации". 2 72.

Розов С. А. Роль пчел в перекрестном опылении цветов подсолнечника. 6 303.

Романов М. М. см. **Вер О. И.**

Романова М. и **Ферхмин А.** О сверхтонкой структуре красной линии кадмия (6438), желто-зеленой (5649) и зеленой (5562) линий криптона. 2 55.

Румер Г. Собственные функции атомов в пространстве импульсов. 3 102.

Рущинский А. Л. Перспективы синтеза ценных ароматических альдегидов из нового сырья. 3 118.

Сегал Б. И. Применение теоремы о сумме дробных долей функции к решению одной аддитивной задачи. 1 5.

Сегал Б. И. Об одной теореме аналогичной теореме Варинга. 2 47.

Сегал Б. И. Общая теорема, выражающая некоторые свойства арифметических функций. 3 95.

Скориков А. С. К фауне и зоогеографии шмелей Гималаев. 5 243.

Соболев С. Об одном обобщении формулы Kirchhoff'a. 6 256.

Таракец А. Я. О некоторых новых пресноводных рыбах из Дальневосточного края. 2 83.

Ткачев А. Д. см. **Гельд Н. А.**

Тумерман Д. А., см. **Левшин В. Л.**

Ферхмин А. см. **Романова М.**

Филиппов А. Н. см. **Гринберг А. А.**

Филиппов А. Н., см. **Звягинцев О. Е.**

Фок В. А. О теории позитронов. 6 265.

Франк И. М. Окисление паров ртути под действием света. 4 146.

Фрост А. В. Расчет констант равновесия реакции $C_2H_4 + H_2 \rightleftarrows C_2H_6$ по спектроскопическим данным. 4 158.

Фрост А. В. см. **Иванчиков П. Я.**

Харланд С. Е. Генетическая концепция вида. 4 178.

Чайлахян М. Образование и разрушение хлорофилла в листьях озимых и яровых злаков. 3 127.

Чайлахян М. Яровизация растений светом. 5 224.

Чайлахян М. Возраст растений и фотопериодическая реакция. 6 306.

Шапиро М. И. см. **Иванников П. Я.**

Штегман Б. К. О взаимоотношениях между соколами Южной Америки и Новой Зеландии. 4 170.

Шуйкин Н. И. см. **Зелинский Н. Д.** Акад.

Шульман В. М. см. **Гринберг А. А.**

Ясвонский И. И. см. **Гринберг А. А.**

Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de l'URSS

NOUVELLE SERIE

1933

№№ 1—6

SOMMAIRE

Antonov-Romanovskij V. v. **Levšin V. T.**

Asatkin B. An outcrop of the pre cambrian crystalline rocks and of the dislocated palaeozoic strata in the southern part of the Leningrad district. **5** 240.

Barmerkov I. v. **Novikov V.**

Borissiak A., member of the Academy. A new mastodon from the Lower Miocene of Kazakstan. **1** 37.

Bronstein M.. Über die Gültigkeitsgrenzen der Formel von Klein-Nishina. **6** 273.

Čajlachjan M. The formation and decomposition of chlorophyll in the leaves of winter and spring cereals. **3** 129.

Čajlahjan M. Yarovization of plants by the action of light. **5** 227.

Čajlahjan M The age of plants and the photoperiodic reaction. **6** 311

Dinzes A Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of hydrocarbons. **4** 157.

Dlugač V. s. **Levitskaja M.**

Eropkin D. On the question of the existence of oxygen in the atmosphere of Mars. **3** 100.

Eropkin D. Über die Spektren des polaren und des äquatorealen Gebiets von Jupiter **4** 144.

Ferchmin Alice v. **Romanova Marie.**

Filippov A. v. **Grünberg A.**

Filippov A. v. **Zvjagincev O.**

Fock V. Zur Theorie der Positronen. **6** 267.

Frank I. Oxydation of mercury vapor under the action of ultra-violet light. **4** 147.

Frost A. s. **Jvannikov V.**

Frost A. The calculation of equilibrium constants for reaction $C_2H_4 + H_2 \rightleftarrows C_2H_6$ as based on spectroscopic data. **4** 161.

Grave D. Über eine Verallgemeinerung des Satzes von Axel Thue. **6** 264.

Grečušnikov A. v. **Novikov V.**

Grünberg A., Filippov A. und **Jasvonskij J.** Über das Vorkommen des Galliums in sulfidischen Erzen von Ridder (Altai). **2** 69.

Grünberg A. und. **Schulmann W.** Über isomere Palladodiammine. **5** 218

Grünberg A. et **Ptizyn B.** Méthodes volumétriques de dosage des metaux du groupe du platine. **6** 286.

Harland S. The genetic conception of the species. **4** 181.

Held N. und **Tkatschev A.** Der Einfluss von grenzflächenaktiven Substanzen auf die Verdampfungsgeshwindigkeit von Kohlensäure aus übersättigten Lösungen. **6** 299.

Heller S. et **Kunin V.** (**Kounine**). Sur l'origine des chaînes de sable. **2** 88.

Heller S. et **Kunin V.** Sur l'origine des accumulations de sables continentales récentes. **4** 189.

Herber E. v. **Novikov V**

Jasvonskij I. v. **Grünberg A.**

Ivanenko D. Constitutive parts of atomic nuclei. **1** 52.

Ivannikov V., Frost A. und **Schapiro M.** Über den Einfluss der Ausglühtemperatur auf die katalytische Aktivität des Zinkoxyds. **3** 126.

Karlasch P. s. **Worozcow N. jr.**

Kounine V. (Kunin) v. **Heller S.**

Kovda V. und **Lebedev N.** Beiträge zur neueren Geschichte der Kaspischen Ebene. **1** 44.

Kunin V. (Kounine) v. **Heller S.**

Kuzmin R. Sur quelques approximations transcendantes de Diophante. **1** 13.

Lebedev N. s. **Kovda V.**

Lebedinskij V. v. **Zviagincev O.**

Levitskaja M. und **Dlugač V.** Eine Selenverbindung von grosser thermoelektrischer Kraft. **3** 109.

Levšin V., Antonov-Romanovsklj V. et **Toumerman D.** De la photographie dans la partie infrarouge du spectre suivant la méthode d'extinction d'ecrans phosphorescents. **6** 278.

Levšin V. et **Antonov-Romanovskij V.** Sur l'application de la fonction hyperbolique a la representation de l'extinction des phosphores. **5** 206.

Linnik W. Apparat für mikroskopisch-interferometrische Untersuchung reflektierender Objekte (Mikrointerferometer). **1** 21.

Linnik W. Ein einfaches Interferometer zur Prufung von optischen Systemen **5** 210.

Medvedev N. The producti n of mutations in Drosophila melanogaster by the combined influence of X-rays and salts of heavy metals **5** 234.

Mizengendler S. s. **Worozcow N.** jr.

Neujmin H. The resonance excitation of thallium spectrum in the vapours of its halide salts. **5** 213.

Nosov A. v. **Novikov V.**

Novikov V., Crečušnikov A., Barmenkov J. and **Nosov A.** The process of assimilation and formation of cauchouc in tau-sagiz. **2** 78.

Novikov V. and **Herber E.** The inducing of rubber formation in plants by ultraviolet rays. **3** 134.

Orechovic V. (Orechowitsch W.). Zur Frage von der Aktivisierung der Proteolyse in den regenerierenden Geweben. **1** 33,

Pekker M. v. **Richter A.**, member of the Akademy.

Polynov B. Verwitterungsgesteinstypen und deren Verteilung nach den geomorphologischen Verhältnissen. **3** 140.

Prileżhajeva N. The quenching of atomic thallium fluorescence by foreign gases. **6** 282.

Ptizyn B. v. **Grünberg A.**

Rancan V. v. **Richter A.**, member of the Academy.

Richter A., member of the Academy, **Rancan V.** and **Pekker M.** On control of «yarovization». **2** 75

Romanov M. s. **Vehr O.**

Romanova Marie et **Ferchmin Alice.** Structure hyperfine de la raie rouge du cadmium (6438) et des raies vert-jaune (5649) et verte (5562) du krypton. **2** 57.

Rozov S. The role of the bees in the cross-pollination of the sunflower. **6** 304.

Rumer G. Die Atomeigenfunktionen im Impulsraum. **3** 104.

Ruščinskij A. The possibilities of obtaining by synthesis valuable aromatic aldehyds from new sources. **3** 121.

Schapiro M. s. **Ivannikov V.**

Schulmann W. s. **Grünberg A.**

Segal B. Application of the theorem concerning the fractional parts of a function to a certain additive problem. **1** 8.

Segal B. On a theorem analogous to Waring's theorem. **2** 49.

Segal B. A general theorem concerning some properties of an arithmetical function. **3** 98

Skorikov A. Zur Fauna und Zoogeographie der Hummeln des Himalaya. **5** 246.

Sobolev S. Sur une généralisation de la formule de Kirchhoff. **6** 258.

Stegmann B. Über die gegenseitigen Beziehungen der südamerikanischen und neuseeländischen Falken. **4** 172.

Šujkin N. s. **Zelinsky N.** Mitglied der Akademie.

Taranec A. Some new fresh-water fishes from the Far-East of USSR. **2** 84.

Tkatschev A. s. **Held N.**

Toumerman D. s. **Levsin V.**

Vehr O. und **Romanov M.** Gegen Phosphorsäure beständige Metallegierungen. **3** 114.

Vinogradow I. Member of the Academy. On a certain trigonometrical expression and its applications in the theory of numbers. **5** 203.

Vinogradow I. Member of the Academy. Some trigonometrical polynomes and their applications. **6** 254.

Voloscuk V. Zur Biologie der Salbeimilbe Phyllocoptes obtusus Nalepa. **1** 26.

Weingerov M. Über ein Strahlungsmessgerät. **4** 151.

Woloschtchuk W. s. **Voloscuk V.**

Worožcow N. jr. und **Karlasch P.** Über die Reaktion von O- und P- Dichlorbenzolen mit Kupferaxydul und Wasser. **5** 223.

Worožcov N. jr. und **Mizengendler S.** Die Reaktion von Chlorbenzol mit Natriumsulfid und Hydrosulfid. **6** 294.

Zelinsky N., Mitglied der Akademie, und **Šujkin N.** Über die Kernhydrierung des Furans mit Osmiumkatalysator **2** 64.

Zviagincev O., Lebedinskij V. et **Filippov A.** De la présence du platine dans les minerais sulfurés. **4** 169.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА 1934 ГОД

Цена на 1 год (36 выпусков) — 54 р.; на 6 месяцев (18 выпусков) — 27 р.

Адрес: Издательство Академии Наук, Ленинград, Таможенный пер., 2.

Цена номера 1 руб. 50 коп.

„Доклады Академии Наук“ (ДАН) по Отделению математических и естественных наук преобразуются во всесоюзный периодический орган, имеющий целью без замедления, в виде предварительных сообщений или статей-конспектов, регистрировать движение научной мысли в СССР в области математики, естествознания и теоретической техники.

В новом виде „Доклады Академии Наук“ стремятся стать центральным научным органом, объединяющим главные результаты громадной, но до сего времени крайне разрозненной, научной работы Союза. „Доклады“ должны стать одним из способов сближения научных учреждений и согласования отдельных, разрабатываемых в них дисциплин, чего требует плановое развитие социалистического строительства.

Преобразованные „Доклады“ помещают на ряду с русским текстом статей их переводы или резюме на одном из трех иностранных языков (английском, немецком или французском) в целях своевременного информирования заграницы о результатах советской научной работы.

Для быстрого и рационального проведения в жизнь этого важного начинания Академии Наук необходимо неотложное и постоянное содействие всех научных работников Союза.

Академия Наук надеется, что институты, лаборатории и отдельные научные работники Союза без промедления отзовутся присылкой в „Доклады“ наиболее существенных результатов своей работы в виде предварительных сообщений или статей-конспектов.

Редакционная коллегия: акад. *А. А. Борисяк.*
акад. *А. А. Рихтер.*
акад. *С. И. Вавилов.*

AVIS DE LA DIRECTION

Les „Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS" pour la Classe des Sciences mathématiques et naturelles sont réorganisés en série périodique ayant pour but de rendre compte sans délai, sous forme de communications préalables ou de notes sommaires, du mouvement de la pensée scientifique en l'URSS dans le domaine des sciences mathématiques, physiques et naturelles et de leurs applications générales.

Dans leur nouvel aspect les „Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS" doivent devenir un organe scientifique central recueillant les principaux résultats du travail scientifique immense, mais à ce jour extrêmement disséminé de l'Union.

Les „Comptes Rendus" sont appelés à servir la cause du rapprochement des diverses branches de la science et de la coordination de l'activité des institutions scientifiques, cause mise à l'ordre du jour par les exigences impérieuses de l'édification socialiste.

En même temps les „Comptes Rendus" réorganisés (nouvelle série) donneront, de front avec le texte russe des articles, des traductions ou résumés en l'une des trois langues: français, anglais, allemand, afin de tenir l'étranger au courant des résultats du travail scientifique s'accomplissant au pays des Soviets.

Direction: *A. A. Borissiak*, de l'Académie
A. A. Richter, de l'Académie
S. J. Wawilow, de l'Académie

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

Б. И. СЕГАЛ

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРЕМЫ О СУММЕ ДРОБНЫХ ДОЛЕЙ ФУНКЦИЙ К РЕШЕНИЮ ОДНОЙ АДДИТИВНОЙ ЗАДАЧИ

(*Представлено академиком И. М. Виноградовым 16 VIII 1933*)

В нашей работе „Приближение к числам с помощью произведения степеней двух простых чисел" (ДАН, 1933, стр. 39) мы указали, что метод изложенный в этой работе применим также к решению вопросов связанных с представлением чисел в форме произведения двух сомножителей вида x^x, где x целое число. Ниже мы приводим решение этого вопроса и получаем следующий основной результат: всякое число N может быть представлено в форме произведения двух сомножителей вида x^x (x — целое) с точностью до сомножителя a, удовлетворяющего условию

$$1 \leqq a \leqq e^{\Delta}, \quad \Delta = X^{-\frac{1}{3}} (\log X)^3, \quad X = \left[\frac{\log N}{K \log\log N}\right],$$

где K постоянное целое число > 2; если x сверх того удовлетворяет условию

$$X \leqq x \leqq (K-1)X,$$

то для числа представлений I_N имеет место

$$I_N \sim (K-2) X^{\frac{2}{3}} (\log X)^2.$$

Переходя к доказательству этого предложения, рассмотрим кривую

$$x \log x + y \log y = \log N, \tag{1}$$

отнесенную к прямоугольной системе координат. Найдем число целых точек Π_N в области Γ_N, ограниченной кривой (1), осью x и ординатами

$$x = X \quad \text{и} \quad x = (K-1)X. \tag{2}$$

При этом мы к области Γ_N присоединяем лишь половину числа целых точек, расположенных на ординатах (2) и на оси x между этими ординатами.

Так как для кривой (1) в интервале

$$X \leqq x \leqq (K-1)X \tag{3}$$

имеем

$$\frac{d^2y}{dx^2} = O\left(\frac{1}{X \log X}\right), \tag{4}$$

то

$$\frac{1}{2} y_X + \frac{1}{2} y_{(K-1)X} + \sum_{x=X+1}^{(K-1)X-1} y = P_N + O\left(\frac{1}{\log X}\right),$$

где y_X и $y_{(K-1)X}$ означают длину ординат (2), а P_N — площадь области Γ_N. По теореме о сумме дробных долей функции (И. М. Виноградов. Изв. Акад. Наук, 1917, XI, стр. 1354, основн. форм. 1) мы в связи с соотношением (4) получаем

$$\sum_{x=X+1}^{(K-1)X} \{y\} = \frac{1}{2}(K-2)X + O\left(X^{\frac{2}{3}} \log^{\frac{4}{3}} X\right).$$

Поэтому

$$\Pi_N = \frac{1}{2}(y_X + y_{(K-1)X}) + \frac{1}{2}(K-2)X + \sum_{x=X+1}^{(K-1)X-1} y - \sum_{x=X+1}^{(K-1)X} \{y\} + O(1) =$$

$$= P_N + O\left(X^{\frac{2}{3}} \log^{\frac{4}{3}} X\right).$$

Возьмем $N_1 = Ne^{\Delta}$; рассматривая кривую

$$x \log x + y \log y = \log N_1 \tag{5}$$

мы аналогично найдем

$$\Pi_{N_1} = P_{N_1} + O\left(X^{\frac{2}{3}} \log^{\frac{4}{3}} X\right).$$

Следовательно,

$$I_N = \Pi_{N_1} - \Pi_N + O(1) = P_{N_1} - P_N + O\left(X^{\frac{2}{3}} \log^{\frac{4}{3}} X\right).$$

Но так как для уравнения (1) в интервале (3) имеет место соотношение

$$\frac{dy}{dx} \sim -1$$

и при одном и том же значении x разность ординат кривых (1) и (5) эквивалентна величине $\frac{\Delta}{\log X}$, то мы без труда убеждаемся в том, что площадь $P_{N_1} - P_N$ эквивалентна величине

$$(K-2)\frac{\Delta X}{\log X} = (K-2) X^{\frac{2}{3}} (\log X)^2,$$

и непосредственно получаем наше основное утверждение, формулированное выше.

Таким образом, при решении задачи только что рассмотренной метод изложенный в настоящей работе оказывается более выгодным чем аналитический метод, изложенный в нашей работе „Об одной аддитивной проблеме“ (Изв. Акал. Наук, 1932, стр. 657), но этот метод вряд ли может быть применен к решению более общих задач,* для которых решение получено с помощью аналитического метода.

Заметим, впрочем, что если не отыскивать асимптотического выражения для числа представлений I_N, то вопрос решается несравненно проще и даже с несколько лучшим значением для Δ.

Именно, пусть функция $y=f(x)$ определяется уравнением (1). Если x_1 означает корень уравнения

$$2x\log x=\log N,$$

то

$$f'(x_1)=-1.$$

Для функции $\varphi(x)$ определяемой равенством

$$\varphi(x)=2[f(x_1)]-x-f(x) \tag{6}$$

имеем

$$-1<\varphi(x_1)<0, \tag{7}$$

$$\varphi'(x_1)=0, \tag{8}$$

$$\varphi''(x)=O_1\left(\frac{1}{\log N}\right), \tag{9}$$

если $x=O_1(x_1)$, где O_1 означает точный порядок.

Обозначим через x_2 корень функции $\varphi(x)$, бóльший чем x_1. Легко видеть, что $x_2=O_1(x_1)$. Если x_2 — целое, то теорема следует непосредственно из (6). Допустим поэтому, что x_2 отличается от целого и обозначим

$$x_3=[x_2]+1.$$

Тогда по (7), (8) и (9)

$$1\geqq\varphi(x_2)-\varphi(x_1)=(x_2-x_1)\varphi'(x_1)+\frac{(x_2-x_1)^2}{2}\varphi''(\xi)>\frac{(x_2-x_1)^2}{2}\frac{C_1}{\log N},$$

где C_1 (так же как в дальнейшем $C_2,\ldots,C_5$) — постоянное число; мы получаем таким образом

$$x_2-x_1<C_2\sqrt{\log N},\quad x_3-x_1<C_3\sqrt{\log N}.$$

С помощью последнего неравенства и соотношений (8) и (9) находим

$$\varphi'(x_3)=\varphi'(x_3)-\varphi'(x_1)=(x_3-x_1)\varphi''(\xi_1)<C_3\sqrt{\log N}\frac{C_4}{\log N}<\frac{C_5}{\sqrt{\log N}}.$$

* См например, задачу, рассмотренную в нашей работе „Об одной общей теореме аддитивной теории чисел“ (Тр. Физ.-мат. инст. им. В. А. Стеклова, т. IV, стр. 49).

Но так как $x_3 - x_2 < 1$, то

$$\varphi(x_3) = \varphi(x_3) - \varphi(x_2) < (x_3 - x_2)\varphi'(x_3) < \frac{C_5}{\sqrt{\log N}},$$

а это в виду (6) показывает, что $f(x_3)$ отличается от целого числа на величину меньшую $C_5 (\log N)^{-\frac{1}{12}}$ и теорема доказана для величины Δ порядка $(\log N)^{\frac{1}{2}}$. Можно также показать, что для r сомножителей x^x величина Δ будет порядка $(\log N)^{-1+\frac{1}{2^{r-1}}}$

Физ.-мат. инст. им. В. А. Стеклова.

APPLICATION OF THE THEOREM CONCERNING THE FRACTIONAL PARTS OF A FUNCTION TO A CERTAIN ADDITIVE PROBLEM

By B. SEGAL

(Communicated by I. Vinogradov, member of the Academy, the 16 VIII 1933)

Let N be a real number and

$$X = \left[\frac{\log N}{K \log\log N}\right], \quad \Delta = X^{-\frac{1}{3}} (\log X)^3, \quad 1 \leqq a \leqq e^{\Delta},$$

where K is any integer > 2, and I_N denote the number of solutions of the equation

$$N = a\, x^x\, y^y,$$

where x, y are integers and

$$X \leqq x \leqq (K-1)X;$$

then we have

$$I_N \sim (K-2) X^{-\frac{2}{3}} (\log X)^2.$$

It is stated also that the equation (1) can be solved if

$$\Delta = O\left(\frac{1}{\sqrt{\log N}}\right)$$

and in general the equation

$$N = a\, x_1^{x_1}\, x_2^{x}\, \ldots\, x_r^{x_r}$$

can be solved if

$$\left((\Delta = \log N)^{-1+2^{-r+1}}\right)$$

V. Steklov Physico-Mathematical Institute.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

Р. О. КУЗЬМИН

О НЕКОТОРЫХ ДИОФАНТОВЫХ ПРИБЛИЖЕНИЯХ

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 19 IX 1933)

В замечательной работе Л. Г. Шнирельмана „Об аддитивных свойствах чисел" среди других результатов, в виде примера приложения излагаемых им методов, доказывается, что всякое целое число $N \geq 1$ можно представить в виде такого произведения:

$$N = \lambda\, x_1^{x_1} x_2^{x_2} \cdot x_3^{x_3} \ldots x_{26}^{x_{26}}$$

При этом числа $x_1, x_2 \ldots x_{26}$ целые и положительные, а множитель λ не превосходит некоторой постоянной. Эта теорема не лишена некоторого интереса, представляя пример трансцендентного Диофантова приближения. Она была значительно улучшена Б. И. Сегалом [1,2]. Основной результат последнего можно выразить так: любое $N > 1$ может быть представлено в виде произведения трех множителей вида x^x, где x целое число, и множителя λ, величина которого стремится к единице при $N \to \infty$. Точнее говоря, для величины λ существует равенство:

$$\lambda = 1 + O\left[(\log N)^{-\frac{1}{12}+\varepsilon}\right],$$

где ε произвольная положительная постоянная.

Если три целых числа заменить большим числом их, то точность оценки для соответствующего λ повышается. При восьми и больше множителях вида x^x для λ получается равенство:

$$\lambda = 1 + O\left(\frac{\log^{\varepsilon} N}{\sqrt{\log N}}\right).^{*}$$

Метод, применяемый Б. И. Сегалом, представляет одно из видоизменений тригонометрических методов акад. И. М. Виноградова и основан на применении интегралов, близких по характеру к разрывному множителю Дирихле. К сожалению, он приводит к довольно сложным вычислениям.

* Обе формулировки даны мной в моих обозначениях.

В настоящей заметке я получаю теорему более точную, чем полученные Л. Шнирельманом и Б. Сегалом. Рассуждения, которые я применяю, отличаются крайней простотой и элементарностью. Доказываемая мной теорема состоит в следующем.

Всякое число $N>1$ можно представить в виде произведения такого вида:

$$N=\lambda x^x y^y.$$

При этом числа x и y целые положительные, а для числа λ справедлива формула:

$$\lambda=1+O\left(\frac{\log\log N}{\sqrt{\log N}}\right).$$

Таким образом, даже для этого случая, пока недостигнутого методом Б. И. Сегала, точность оценки получается лучшая, чем у него, в самом благоприятном случае, когда число множителей больше семи.

Переходя к доказательству, определим целое число m из условий:

$$2m\log m\leqq\log N<2(m+1)\log(m+1). \tag{1}$$

Обозначим через Δ величину разности $\log N-2m\log m$.

В таком случае очевидно неравенство:

$$\Delta<2\log(m+1)+2. \tag{2}$$

С помощью (1) и (2) легко находим:

$$m=\frac{\log N}{2\log\log N}+O\left(\frac{\log N}{(\log\log N)^2}\right)=O\left(\frac{\log N}{\log\log N}\right). \tag{3}$$

Отсюда следует:

$$\Delta=O(\log\log N). \tag{4}$$

Введем в рассмотрение два целых числа:

$$x=m+\xi,\ y=m-\xi,$$

причем величину ξ выберем потом.

С помощью ряда Тэйлора находим:

$$\begin{aligned} x\log x&=m\log m+\xi\log em+\frac{\xi^2}{2m}-\frac{\xi^3}{6m^2}+O\left(\frac{\xi^4}{m^3}\right)\\ y\log y&=m\log m-\xi\log em+\frac{\xi^2}{2m^2}+\frac{\xi^3}{6m^3}+O\left(\frac{\xi^4}{m^3}\right). \end{aligned} \tag{5}$$

Сложение этих равенств дает:

$$x\log x+y\log y=2m\log m+\frac{\xi^2}{m}+O\left(\frac{\xi^4}{m^3}\right). \tag{6}$$

Вместо числа ξ возьмем ближайшее целое к числу $\sqrt{ma_1}$.

Так что:

$$\xi = \sqrt{m\Delta} + \theta,$$

где

$$|\theta| < \frac{1}{2}.$$

После этого равенство (6) принимает вид:

$$x \log x + y \log y = \log N - \Delta + \frac{m\Delta + 2\theta\sqrt{m\Delta} + \theta^2}{m} + O\left(\frac{\Delta^2}{m}\right). \qquad (7)$$

В виду очевидных равенств:

$$\frac{2\theta\sqrt{m\Delta}}{m} = O\left(\frac{\log\log N}{\sqrt{\log N}}\right)$$

и

$$\frac{\Delta^2}{m} = O\left(\frac{\log\log N}{\sqrt{\log N}}\right),$$

находим:

$$x \log x + y \log y = \log N + O\left(\frac{\log\log N}{\sqrt{\log N}}\right). \qquad (8)$$

Обозначив величину

$$O\left(\frac{\log\log N}{\sqrt{\log N}}\right)$$

через $-\log\lambda$, находим:

$$\lambda = e^{\lg\lambda} = 1 + O\left(\frac{\log\log N}{\sqrt{\log N}}\right).$$

С другой стороны равенство (8) дает:

$$x \log x + y \log y = \log N - \log\lambda,$$

т. е.

$$N = \lambda x^x y^y.$$

Таким образом теорема доказана.

В связи с изложенным сделаем несколько замечаний:

I. Дальнейшее уменьшение числа множителей невозможно при ограниченности числа λ.

Это легко следует из рассмотрения отношения чисел $(x+1)^{x+1}$ и x^x которое бесконечно растет вместе с числом x.

II. Доказательство весьма эффективно. Все числа m, Δ, ξ, x и y легко находятся при заданном N.

Три примера:

1. $N = 10^{20} \cdot e$; $\log N = 47.05150$; $m = 10$; $\Delta = 1$; $\xi = 3$; $x = 13$; $y = 7$.

Полагая:

$$10^{20}e = \lambda \cdot 13^3 \cdot 7^7,$$

находим:

$$\lambda = 1.09.$$

2. $N = 10^{1000}$; $\log N = 2302,58509$; $m = 214$; $\Delta = 5.947$.

$$\xi = 36;\ x = 250;\ y = 178.$$

В этом случае $\lambda = 0.87$.

3. $N = 10^{10000}$; $\log N = 23025.8509299$; $m = 1565$; $\Delta = 2.6943$.

$$\xi = 65;\ x = 1630;\ y = 1500;\ \lambda = 0.994.$$

III. Доказательство основано на очень простых свойствах функции $x \log x$ и может быть применено в других случаях. В частности нетрудно доказать теорему: если при $x \to \infty$ величины

$$f''(x);\quad f'(x)f''(x);\quad \left[\frac{f'(x)}{f''(x)}\right]^2 f^{IV}(x)$$

стремится к нулю, то можно решить в целых числах уравнение:

$$f(x) + f(y) = N + \lambda,$$

где

$$\lambda = \lambda(N) \to 0$$

при

$$N \to \infty.$$

Полагая здесь $f(x) = x \log x$, получим только что доказанную теорему, Если же положим $f(x) = \log \Gamma(x)$, то получим, что можно найти при данном $N > 1$ целые числа x и y так, чтобы оказалось:

$$N = \lambda\, x!\, y!$$

причем

$$\lambda = \lambda(N) \to 1$$

при

$$N \to \infty.$$

Теорема подобного рода была доказана Л. Г. Шнирельманом, только число множителей вида $x!$ он должен был взять значительно большим.

IV. В работах Б. И. Сегала было дано также асимптотическое выражение для числа решений в целых числах $x_1, x_2, \ldots x_r$ неравенства:

$$-\Delta, < x, \log x_1 + x_2 \log x_2 + \ldots + x_r \log x_r < \Delta,$$

где

$$\Delta_1 = X^{-\alpha};\quad X = \frac{\log N}{\log \log N};\quad r \geq 3.$$

Аналогичное выражение без труда находится и для случая $r = 2$. Оно непосредственно следует из замечательной леммы Ван-дер Корпута, полу-

ченной им из геометрических соображений, представляющих развитие метода Г. Ф. Вороного. Эта лемма дает возможность оценивать число целых точек между осью OX и кривой, если вторая произвольная от ординаты удовлетворяет некоторым простым условиям.

Ввиду полной очевидности вывода он для краткости опускается.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Сегал. Об одной аддитивной проблеме. ИАН 1932.

2. Б. И. Сегал. Распределение значений одной функции. Труды Физ.-мат. инст. им. В. А. Стеклова, 1933.

MATHÉMATIQUES

SUR QUELQUES APPROXIMATIONS TRANSCENDANTES DE DIOPHANTE

Par R. KUZMIN

(Présenté par S. Bernstein, de l'Académie, le 19 IX 1933).

Dans son excellent travail „Sur les propriétés additives des nombres" L. Schnirelmann a démontré parmi d'autres propositions le théorème suivant:

On peut représenter chaque nombre entier $N>1$ sous la forme

$$N=\lambda x_1^{x_1} x_2^{x_2} \dots x_{26}^{x_{26}}$$

Dans cette égalité les x_k sont des nombres entiers et le facteur λ est un nombre borné.

Ce théorème donne un exemple de l'approximation transcendante de Diophante et de ce chef n'est pas dénué d'un certain intérêt. B. Segal (1) a sensiblement perfectionné ce résultat de M. Schnirelmann en démontrant que chaque nombre $N>1$ sé laisse représenter sous la forme:

$$N=\lambda x^x y^y z^z.$$

Ici, comme dans l'égalité précedente, les nombres x, y, z sont entiers et λ est borné. D'ailleurs, pour $N\to\infty$, on a $\lambda\to 1$. On peut, pour préciser, écrire l'égalité:

$$\lambda=1+O\left[(\log N)^{-\frac{1}{12}+\varepsilon}\right],$$

ou ε est comme toujours une constante positive arbritaire. En étudiant la représentation du nombre N sous la forme:

$$N = \lambda x_1^{x_1} x_2^{x_2} \dots x_k^{x_k}, \qquad k > 3,$$

B. Segal donne pour la valeur de λ des limites plus étroites.

Dans le cas plus favorable où $k \geqq 8$ il trouve:

$$\lambda = 1 + O\left[(\log N)^{-\frac{1}{2}+\varepsilon}\right].$$

B. Segal a démontré ces propositions à l'aide de quelques intégrales semblables au facteur discontinu de Dirichlet. Cette méthode est une modification des méthodes trigonométriques de I. Vinogradov, de l'Académie des Sciences de l'URSS. Malheureusement, elle conduit à des calculs assez compliqués.

Dans la présente note je donne une démonstration tout à fait simple du théorème suivant:

Chaque nombre $N > 1$ est représentable sous la forme

$$N = \lambda x^x y^y,$$

les nombres x et y étant entiers et satisfaisant à l'égalité:

$$\lambda = 1 + O\left(\frac{\log\log N}{\sqrt{N}}\right).$$

Il est digne d'attention que ce résultat, obtenu au moyen de considérations d'une simplicité extrême, est plus précis que celui de B. Segal dans le cas le plus favorable, où le nombre des facteurs de la forme x^x dépasse sept. Pour démontrer notre proposition, introduisons un nombre entier m défini par les inégalites:

$$2m \log m \leqq \log N < 2(m+1)\log(m+1). \tag{1}$$

Posons aussi:

$$\log N - 2m \log m = \Delta. \tag{2}$$

A l'aide d'une inégalité évidente:

$$0 \leqq \Delta < 2(m+1)\log(m+1) - 2m\log m < 2\log(m+1) + 2 \tag{3}$$

on trouve sans peine:

$$m = \frac{\log N}{2\log\log N} + O\left(\frac{\log N}{(\log\log N)^2}\right) = O\left(\frac{\log N}{\log\log N}\right). \tag{4}$$

Introduisons encore deux nombres entiers x et y, en posant:

$$x = m + \xi, \quad y = m - \xi.$$

Un calcul très simple donne:

$$\begin{aligned} x\log x &= m\log m + \xi\log em + \frac{\xi^2}{2m} - \frac{\xi^3}{6m^2} + O\left(\frac{\xi^4}{m^3}\right), \\ y\log y &= m\log m - \xi\log em + \frac{\xi^2}{2m} + \frac{\xi^3}{6m^2} + O\left(\frac{\xi^4}{m^3}\right), \end{aligned} \tag{5}$$

d'où il suit immédiatement que

$$x\log x + y\log y = 2m\log m + \frac{\xi^2}{m} + O\left(\frac{\xi^4}{m^3}\right). \tag{6}$$

Définissons le nombre entier ξ par l'expression

$$\xi = \sqrt{m\Delta} + \theta;\ |\theta| < \frac{1}{2}. \tag{7}$$

Dans ces conditions l'égalité (6) prend la forme:

$$x\log x + y\log y = 2m\log m + \frac{m\Delta + 2\theta\sqrt{m\Delta} + \theta^2}{m} + O\left(\frac{\Delta^2}{m}\right). \tag{8}$$

On a évidemment:

$$\frac{2\theta\sqrt{m\Delta} + \theta^2}{m} + O\left(\frac{\Delta^2}{m}\right) = \theta\left(\frac{\sqrt{m\log m}}{m}\right) + O\left(\frac{\log^2 m}{m}\right) = O\left(\frac{\log\log N}{\sqrt{\log N}}\right). \tag{9}$$

Eu égard aux formules (7) et (9) on trouve de (8):

$$x\log x + y\log y = \log N + O\left(\frac{\log\log N}{\sqrt{\log N}}\right). \tag{10}$$

Désignons la grandeur $O\left(\frac{\log\log N}{\sqrt{\log N}}\right)$ par $-\log\lambda$.

Alors on a

$$x\log x + y\log y = \log N - \log\lambda \tag{11}$$

c. à. d.

$$N = \lambda x^x y^y. \tag{12}$$

D'autre part, de l'égalité:

$$-\log\lambda = O\left(\frac{\log\log N}{\sqrt{\log N}}\right)$$

il suit immédiatement:

$$\lambda = e^{\log\lambda} = 1 + O\left(\frac{\log\log N}{\sqrt{\log N}}\right) \tag{13}$$

et le théorème est démontré.

Faisons encore quelques remarques complémentaires:

I. On ne peut pas faire diminuer davantage le nombre des facteurs de la forme x^x — deux est bien le nombre minimum dans ce cas. Cela dérive avec évidence de la considération du rapport de deux termes consécutifs de la suite: $1^1, 2^2, 3^3, 4^4, \ldots, x^x$, lequel croît à l'infini avec x.

II. La démonstration est suffisamment effective. Tous les nombres m, Δ, ξ, x et y se trouvent aisément pour une valeur donnée de N.

Par exemple:

1. Admettons $N = 10^{20} \cdot e$. Dans ce cas l'on trouve:

$\log N = 47.05150$; $m = 10$; $\Delta = 1$; $\xi = [\sqrt{10}] = 3$; $x = 13$, $y = 7$.

En posant

$$10^{20} e = \lambda\, 13^{13} \cdot 7^7$$

nous trouvons:

$$\lambda = 1.09.$$

2. $N = 10^{1000}$; $\log N = 2302.58509$; $m = 214$; $\Delta = 5.947$.

$$\xi = 36;\ x = 250;\ y = 178.$$

Nous avons

$$10^{1000} = 250^{250} \cdot 178^{178}$$

avec

$$\lambda = 0.87.$$

3. $N = 10^{10000}$; $\log N = 23025.85093$; $m = 1565$;

$\Delta = 2.6943$; $\xi = 65$; $x = 1630$; $y = 1500$; $\lambda = 0.994$.

III. La démonstration précédente est fondée sur des propriétés très simples de la fonction $x \log x$. Des considérations du même genre s'appliquent avec succès dans d'autres cas. Par exemple, on peut démontrer le théorème suivant:

Si pour $x \to \infty$ les quantités

$$f''(x),\ f'(x) \cdot f''(x),\ \left[\frac{f'(x)}{f''(x)}\right]^2 f^{IV}(x)$$

tendent vers zéro, on peut résoudre l'équation

$$f(x) + f(y) = N + \lambda$$

en nombre entiers x et y, λ étant d'ailleurs borné et tendant vers zéro pour N infiniment grand.

En posant

$$f(x) = x \log x$$

nous avons le théorème démontré ci-dessus. En faisant

$$f(x) = \log \Gamma(x)$$

nous obtenons la proposition suivante: chaque nombre $N > 1$ peut être représenté sous la forme:

$$N = \lambda\, m!\, n!$$

La valeur de λ est bornée et tend vers zéro avec $N \to \infty$ (L. H. Schnirelmann a démontré la possibilité de pareille représentation avec 26 facteurs de la forme $n!$).

IV. B. Segal donne également dans ses travaux une expression asymptotique pour I_n, le nombre des résolutions en nombres entiers $x_1, x_2, \ldots, x_r$ des inégalités:

$$-\Delta_1 < x_1 \log x_1 + x_2 \log x_2 + \ldots + x_r \log x_r < \Delta_1,$$

où

$$\Delta_1 = X^{-\alpha}; \quad X = \frac{\log N}{\log \log N}; \quad r \geq 3.$$

On peut déterminer I_N aussi bien pour $r = 2$. L'expression en dérive immédiatement d'un lemme remarquable de M. van der Corput, basé sur des considérations geométriques assez simples qui représentent une extension de la méthode de G. Voronoï. Ce lemme donne le moyen d'évaluer le nombre des points entiers situés entre l'axe des x et la courbe, pourvu que la seconde dérivée de l'ordonnée satisfasse à certaines conditions simples.

Vu l'absolue évidence de la démonstration, nous l'omettons pour plus de brièveté.

OUVRAGES CITÉS

1. B. J. Segal. Sur un problème additif. Bull. de l'Acad. d. Sc. de l'URSS 1932 (en russe).
2. Le même. La répartition des valeurs d'une fonction. Trav. de l'Inst. Phys.-math. V. Steklov. 1933 (en russe).

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ФИЗИКА

ПРИБОР ДЛЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОТРАЖАЮЩИХ ОБЪЕКТОВ ПОД МИКРОСКОПОМ („МИКРОИНТЕРФЕРОМЕТР")

В. П. ЛИННИК

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 19 IX 1933)

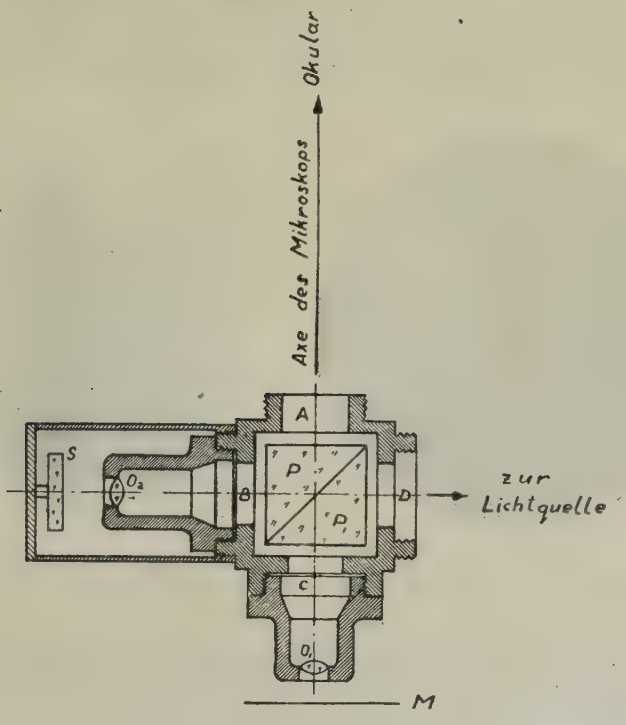
Интеренференционный метод исследования неровностей поверхности широко практикуется в оптической технике в виде метода „пробного стекла". Поверхность имеющая точную заданную форму („пробное стекло") приближается к испытуемой поверхности до появления интерференционных полос и по виду этих полос судят об отступлении поверхности от точной формы.

В случае плоских поверхностей, или поверхностей и небольшой кривизной, можно пользоваться интерферометром Майкельсона, где роль „пробного стекла" играет „референтная плоскость" (изображение точного плоского зеркала, даваемое диагональным зеркалом). Если неровности испытуемой поверхности становятся слишком мелкими (поверхность приближается к шероховатой), то интерференционные полосы становятся очень узкими, так что их можно рассматривать только под увеличением.

В этом случае удобен ниже описываемый интерферометр, который ввинчивается в тубус обычного микроскопа вместо объектива.

Схема его следующая (фиг. 1). На оси микроскопа, между его объективом O_1 и окуляром (ближе к объективу) поставлено полупрозрачное зеркало под углом в 45° к оси. (Диагональное зеркало интерферометра Майкельсона). Перпендикулярно оси на уровне зеркала помещается второй объектив O_2, в плоскости объекта которого находится зеркало S. По другую сторону диагонального зеркала, против объектива O_2 располагается источник света; он может быть и не монохроматическим, если объективы O_1 и O_2 одинаковые, а система достаточно точно отъюстирована. Юстировка прибора производится таким образом, чтобы при наведении микроскопа на некоторый отражающий объект M в окуляре совпадали, как изображение объекта M, так и изображение зеркала S, даваемое объективом O_2 и отраженное диагональным зеркалом.

Если объект M и изображение зеркала S не точно совпадают, то появляется интерференционные полосы, проходящие через места объекта, равностоящие от изображения зеркала S. Если изображение зеркала S составляет небольшой угол с поверхностью объекта, то форма интерференционных полос представляет собой профиль наблюдаемой поверхности. В осуществленной модели интерферометра диагональное зеркало заменено стеклянным кубиком, состоящим из двух склееных гипотенузами прямоугольных призм P и P_1. Одна из склеенных поверхностей полупрозрачно посеребрена. Кубик заключен в коробку, ввинчивающуюся



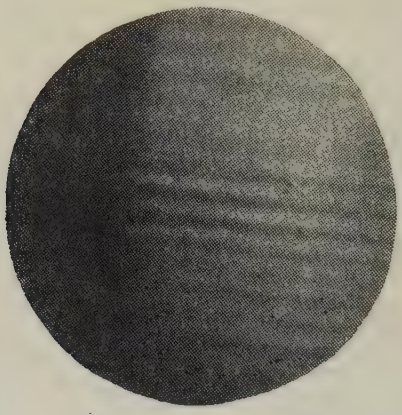
Фиг. 1. — Abb. 1.

в тубус микроскопа. Пять установочных винтов дают возможность регулировать кубик в коробке. Отверстия B, C и D в коробке снабжены нормальными нарезками для ввинчивания объективов. Зеркало S устанавливается с помощью трех винтов и пружин. Для исследования металлических поверхностей зеркало S должно быть металлическим или посеребренным, для слабоотражающих поверхностей — стеклянным.

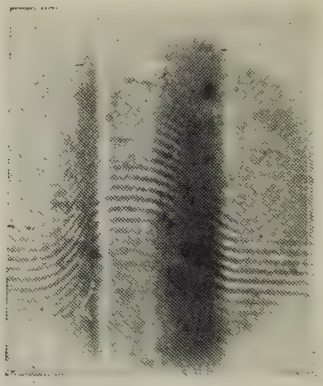
Описанным прибором исследовалась форма поверхности Иогансоновских мер (плиток). На фотографии (фиг. 2) зигзагообразная форма полос показывает, что поверхность представляет собой ряд параллельных бороздок, глубиной около 0.1 μ, вершины которых лежат в одной плоскости, определяющей собой толщину плитки. На краю плитки заметен

небольшой завал. Ясно также видна форма царапины, которая имеет значительно большую глубину, чем обычные бороздки.

Фиг. 3 представляет собой снимок сетки бинокля с протравленными на ней делениями. На снимке видна форма протравленной канавки. По изгибу полос можно заключить, что глубина канавки составляет около 1.5 μ. Прибор может представлять интерес и для исследования металлографических шлифов. Наблюдая систему интерференционных полос на шлифе, мы получаем представление о рельефе его поверхности и таким образом можем констатировать маленькие изменения высоты отдельных кристаллов, напр. при нагревании шлифа. При наблюдении отполированного, но не травленного шлифа чугуна отчетливо видны и измеримы деформации поверхности металла около зерен графита, невидимые при обычном



Фиг. 2. — Abb. 2.



Фиг. 3. — Abb. 3.

исследовании. Если зеркало S отъюстировать таким образом, чтобы его изображение стало параллельным плоскости шлифа, то, меняя разность хода интерферирующих пучков микрометренным винтом микроскопа, можно „потушить“ изображение слоя шлифа, находящегося на определенной высоте и таким образом выделить определенные части структуры.

Исследование отшлифованной матовой поверхности стекла или металла дает распределение глубины и высоты отдельных впадин и выступов, образованных зернами шлифующего материала. Если заменить окуляр микроскопа, снабженного описываемым интерферометром, небольшим спектроскопом (карманный спектроскоп или спектральный окуляр по Аббе) и установить щель спектроскопа в плоскости изображения, даваемого объективом микроскопа, то мы увидим спектр перерезанным темными линиями. Нетрудно показать, что форма этих линий воспроизводит профиль той части исследуемой поверхности, изображение которой вырезывается щелью спектроскопа. Конечно, некоторые из этих результатов, но с большими трудностями, можно получить, накладывая

тонкую стеклянную пластинку на наблюдаемый объект, освещенный монохроматическим светом с помощью вертикаль-иллюминатора.

Кроме упомянутых свойств этот интерферометр дает возможность измерять малые перемещения тубуса микроскопом вдоль оси, так как удаление или приближение микроскопа относительно объекта на одну длину волны дает перемещение на 2 полосы в поле зрения, что при возможности оценки смещения до 0.1 полосы позволяет измерять передвижения наблюдаемого объекта с точностью до 0.00003 мм.

Этот прибор, сконструированный в легкой форме применительно к объективам слабого увеличения и отъюстированный для белого света может быть приспособлен вместо наконечника к толщемеру Аббе и, давая возможность устанавливать с большой точностью толщемер на определенное место объекта по высоте, позволит измерять толщину объектов, не прикасаясь к ним.

Точно также его можно приспособить к измерительному микроскопу, снабженному шкалой для отсчета вертикального перемещения, и таким образом обеспечить возможность обмера объекта по высоте.

Гос. Оптический институт.

PHYSIK

EIN APPARAT FÜR MIKROSKOPISCH-INTERFEROMETRISCHE UNTERSUCHUNG REFLEKTIERENDER OBJEKTE (MIKROINTERFEROMETER)

Von. **W. LINNIK**

(Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 19 IX 1933)

Die Interferenzmethode zur Prüfung von Oberflächen auf Formfehler ist in der Praxis der optischen Technik sehr verbreitet als das „Probeglasverfahren". Ein nach aufgegebener Form genau geschliffenes Glas, das „Probeglas", wird auf die zu untersuchende Oberfläche aufgelegt und nach dem Aussehen der Interferenzstreifen werden die Abweichungen der in Frage kommenden Oberfläche von der exakten Form beurteilt.

Im Falle ebener Flächen oder von Oberflächen von geringer Krümmung ist das Michelsonsche Interferometer wohlverwendbar, wobei die Rolle des „Probeglases" der „Referenzfläche" (Bild des Musterspiegels, vom Diagonalspiegel des Interferometers entworfen) zufällt. Wenn die Erhabenheiten der geprüften Fläche zu fein werden (rauhwerdende Beschaffenheit), so sind die Interferenzstreifen zu schmal und nur unter Vergrösserung zu beobachten.

Auf diesen Fall ist das im nachfolgenden beschriebene Interferometer anwendbar, das anstelle des Objektivs sich auf den Tubus des Mikroskops anschrauben lässt.

Das bezügliche Schema gestaltet sich wie folgt (Abb. 1):

Auf der Axe des Mikroskops, zwischen Objektiv O_1 und Okular, dem Objektiv zunächst, ist ein halbdurchsichtig versilberter Spiegel unter einem Winkel von 45° befestigt (Diagonalspiegel des Michelsonschen Interferometers). Senkrecht zur Axe, auf der Höhe des Spiegels, befindet sich ein zweites Objektiv O_2, in dessen Objektebene ein Planspiegel S eingestellt ist. Auf der anderen Seite des Diagonalspiegels, dem Objektive O_2 gegenüber, ist eine Lichtquelle angebracht. Selbige braucht nicht unbedingt monochromatisch zu sein — vorausgesetzt nur, dass die Objektive O_1 und O_2 identisch seien und das System genau justiert sei. Diese Justierung geschieht auf solche Weise, dass bei Einstellen des Mikroskops auf ein spiegelndes Objekt M das Bild desselben im Okular mit dem vom Objektiv O_2 erzeugten und vom Diagonalspiegel reflektierten Bilde des Spiegels S zusammenfällt.

Bei nicht genauem Zusammenfallen obiger Bilder entstehen Interferenzstreifen, welche die vom Bilde des Spiegels S gleichweit entfernten Stellen des Objekts durchkreuzen. Wenn das Bild des Spiegels S mit der Oberfläche des Objekts einen schmalen Winkel macht, dann stellt die Form der Interferenzstreifen ein Profil der zu untersuchenden Oberfläche dar.

Im ausgeführten Modell des Interferometers ist der Diagonalspiegel durch einen Glaswürfel ersetzt, welcher aus zwei mit den Hypotenusenseiten, deren eine halbdurchsichtig versilbert ist, zusammengekitteten rechteckigen Prismen P und P_1 besteht. Der Glaswürfel ist in ein ins Rohr des Mikroskops eingeschraubtes Kästchen eingelassen. Fünf Stellschrauben vermitteln die Justierung des Würfels im Kastchen, dessen Öffnungen B, C, D, zum Einschrauben der Objektive mit Normalgewinden versehen sind. Der Spiegel S wird mittels drei Schrauben und einer Feder eingestellt. Bei Prüfung von Metalloberflächen sind in S versilberte oder metallische, für schwachreflektierende Oberflächen Glasspiegel zu verwenden.

Mittels des beschriebenen Apparats wurde die Form der Endflächen der Johanssonschen Endmasse untersucht. Die zickzackartige Form der Streifen, die auf Abb. 2 dargestellt sind, bezeugt, dass die Oberfläche von einer Reihe ca. 0.1 μ tiefer Furchen, deren Gipfel in einer und derselben, die Dicke des Endmasses bestimmenden Ebene zu liegen kommen, gebildet ist. Am Rande des Endmasses ist eine kleine Abrundung bemerkbar. Ganz deutlich wird auch die Form eines Ritzes von erheblich grösserer Tiefe, als bei den gewöhnlichen Furchen sichtbar.

Auf Abb. 3 ist ein Feldstechernetz mit eingeätzten Teilungen dargestellt. Aus Form und Art der Krümmung der Streifen kann auf eine Tiefe der geätzten Rinne von ca. 1.5 μ geschlossen werden.

Der Apparat kann auch bei Prüfung von metallographischen Schliffen von Interesse sein. Beim Betrachten des Systems der Interferenzstreifen auf dem Schliff bekommen wir einen Begriff von der Gestaltung des Oberflächenreliefs und können auf solche Weise geringfügige Höhenveränderun-

gen bei einzelnen Kristallen, z. B. aus Anlass von Erwärmung des Schliffes feststellen.

Bei der Prüfung eines polierten, aber nicht geätzten Schliffs von Gusseisen werden die bei den üblichen Verfahren unsichtbar bleibenden Formveränderungen der Metalloberfläche in der Umgebung der Graphitkörner sichtbar und genau messbar. Wenn der Spiegel S auf solche Weise justiert ist, dass sein Bild zur Ebene des Schliffs parallel wird, so kann man durch Abänderung der Gangdifferenz der interferierenden Bündel mittels Feineinstellungstrieb das Bild einer auf bestimmtem Höhenniveau befindlichen Schicht zum „Auslöschen" bringen und so gewisse Einzelheiten der Struktur aussondern.

Die Prüfung einer matt geschliffenen Glas- oder Metallfläche ergibt uns die Grössenverteilung der einzelnen von den Körnern des Schleifmaterials herrührenden Vertiefungen und Erhabenheiten.

Wenn das Okular eines mit unserem Interferometer versehenen Mikroskops durch einen kleinen Spektralapparat (Taschenspektroskop oder Spektralokular nach Abbe) ersetzt wird, so erscheinen im Gesichtsfelde, das Spektrum durchkreuzend, schwarze Streifen. Es ist leicht ersichtlich, dass die Form der Streifen das Profil der zu untersuchenden Oberfläche im dem Teile wiedergibt, dessen Bild vom Spalte des Spektroskops ausgeschnitten wird.

Etliche von diesen Resultaten lassen sich, allerdings nicht ohne einige Mühe, erreichen, indem man auf das von einem monochromatischen Lichtbündel mittels eines Vertikalilluminators beleuchtete Objekt eine dünne Glasplatte auflegt.

Endlich gestattet ein derartiges Interferometer, kleine Verschiebungen des Mikroskoptubus längs seiner Axe zu erfassen, da die Entfernung oder Annäherung des Objektes um eine Wellenlänge im Gesichtsfelde eine Verrückung um zwei Streifen ergibt, was bei Abschätzungen dieser letzteren bis auf 0.1 ihrer Breite die Messung der tatsächlichen Verschiebungen des zu untersuchenden Objekts mit einer Genauigkeit von 0.00003 mm ermöglicht.

Dieser Apparat, wenn in einer leichten Form für schwach vergrössernde Objektive angepasst und für weisses Licht abjustiert, kann beim Abbeschen Dickenmesser den Taststift ersetzen. Diese Verbindung erlaubt Dickenmesser mit grosser Genauigkeit auf ein bestimmtes Höhenniveau des Objekts einzustellen und so die Dickenbestimmung ohne Berührung auszuführen.

Ebensogut ist der Apparat beim Messmikroskop anzuwenden, das mit einer Skala für Ablesen von Axenverschiebungen versehen ist. Dadurch wird eine genaue Abmessung des Objekts in der Höhenrichtung möglich.

Staatl. Optisches Institut.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ЗООЛОГИЯ

В. М. ВОЛОЩУК

К БИОЛОГИИ ШАЛФЕЙНОГО КЛЕЩИКА *PHYLLOCOPTES OBTUSUS* NALEPA

(Представлено академиком А. А. Рихтером 15 IX 1933)

Биология видов, галлообразующих растительных клещиков из семейства *Eriophyidae* в большей части освещена слабо: в частности биология *Phyllocoptes obtusus* N., относящегося к подсемейству *Phyllocoptinae*, неизвестна, хотя вид описан уже сравнительно давно и имеет широкий ареал распространения, как в Европе, так и в СССР.

Этот клещик является одним из злостных вредителей шалфея, в частности, мускатного шалфея (*Salvia sclarea* L.); вред его заключается в угнетении растения, что отражается на количестве соцветий, служащих для выгонки масла и снижает количество последнего иногда на 50%. Вполне понятно, что знание биологии этого вредителя в разрезе хозяйственных мероприятий борьбы с ним приобретает теперь в связи с развитием эфиро-масленичных и лекарственных культур актуальнейшее значение.

Мои наблюдения относятся к горно-степной части Крыма (г. Бахчисарай) и проведены в 1931—1932 гг.

Imago обычно встречается уже с апреля на нижней поверхности листвы шалфея и усиленно передвигается между волосками. Позже (в начале мая) можно наблюдать, что клещики неподвижны и питаются главным образом на дне углублений нижней стороны листа, у основания волосков. Недели через две в месте нахождения клещиков начинается процесс развития галла. Последний заключается в том, что ряд соседних углублений с находящимися в них клещиками сливается. Паренхима листа под влиянием раздражения усиленно разрастается, благодаря чему происходит впячивание, идущее снизу вверх.

Готовый галл представляет собою форму „гаструлы", полость которой сообщается с нижней поверхностью листа. На дне полости (в верхней ее части) главным образом и протекает жизнь и развитие клещика. Галл покрыт густо волосками, особенно густы волоски внутри галла. Клещиков внутри паренхимы листа не встречается.

Phyllocoptes obtusus имеет две личиночных стадии, которые отличны от imago и одна от другой величиною своего тела, степенью развития конечностей и волосков, причем на всех стадиях клещик имеет две пары

конечностей. Есть основание думать, что половая диференциация начинается с личинки первого возраста.

Взрослая самка раза в полтора-два больше самца, причем у самки в период половой зрелости ясно обрисовываются развивающиеся яйца. По количеству самок больше самцов, только в редких случаях последние преобладают; то же самое можно сказать и для личиночных стадий. Соотношение самцов и самок на личиночных стадиях достигает 1:60, а на стадии imago 1:80.

Эмбриональное развитие клещика в природных условиях тянется 24—48 час.

Личинки первого возраста обычно неподвижно лежат на дне галла, изредка шевеля ножками. Под микроскопом ясно видно, как протекает акт сосания, причем выделения экскрементов мне наблюдать не удалось. Что касается личинок второго возраста, то последние остаются в галлах и активные движения их большей частью выражаются в изменении положения тела. Imago наиболее подвижная стадия; в ее активном передвижении уже участвуют конечности и тело.

Продолжительность стадий такова: для личинок первого возраста с соответствующей стадией покоя 1—2 суток; для личинок второго возраста 5—6 суток; взрослой стадии 8—13 суток.

Откладка яиц у взрослых самок начинается дней через 5—7 после выхода из личинки второго возраста. Количество откладываемых яиц за одну кладку 2—3 яйца; яйца откладываются на дно полости галла у основания волосков. У фиксированных самок можно насчитать 6—8 яиц, находящихся на различных стадиях развития. Количество кладок пока неизвестно. Нужно отметить, что среди отложенных яиц встречаются экземпляры меньших размеров; мне точно не удалось проследить судьбу яиц обоих групп, но возможно, что мелкие яйца дают самцов, а крупные самок. Продолжительность генерации (если считать время от яйца до кладки нового яйца) в среднем пятнадцать дней.

Динамика клещика приурочена к возрастным состояниям мускатного шалфея (*Salvia sclarea* L.); в первую половину лета клещик встречается главным образом на плантациях шалфея второго года, а во вторую половину — на посадках шалфея первого года. Первые галлы встречаются к середине мая.

Заражение достигает своего максимума к концу июня и началу июля, затем резко падает. Нам удалось установить, что клещик в конце июля мигрирует с плантаций второго года на посадки первого года *Salvia sclarea* L., где в начале августа вновь наблюдается заражение клещиком (до сих пор отсутствовавшего).

Клещик зимует на стадии imago в галлах, расположенных на розетках и листьях зимующего шалфея первого года.

При первой вспышке мы наблюдали пять генераций, при второй — две. С точки зрения хозяйственных мероприятий для борьбы с клещиком,

особенно важным является способность последнего к расселению. Выше было упомянуто, что активное перемещение свойственно только imago причем в час может быть пройдено 16—18 см. Вне галла же и растения клещик может просуществовать часов 6—8. Эти данные указывают, что активно переселяться клещику с одной плантации на другую, находящейся на большом расстоянии, невозможно. Вероятнее всего в механике расселения клещика играет перенос его животными или людьми, на орудиях производства, одежде и т. п. Кроме того возможно, что и ветер при определенной силе может быть активным переносчиком. Таким образом перенос новых посадок подальше от старых мест заражения (1—2 км) можно считать очень важным профилактическим мероприятием. Из других мер борьбы, на наш взгляд, наиболее удобным и целесообразным является опыливание серным цветом и известью пушонкой в начале заражения. В наших опытах смертность клещика достигала 100%.

Данных о кормовых растениях у нас нет. Есть основание думать, что *Phyllocoptes obtusus* Nal., вредитель специфический только для рода *Salvia*.

Определение клещика было проверено по просьбе энтомолога И. В. Васильева ст. зоологом Зоологического института Академии Наук СССР, В. В. Редикорцевым. За ценные указания очень благодарен И. Вавилову.

ZOOLOGIE

ZUR BIOLOGIE DER SALBEIMILBE *PHYLLOCOPTES OBTUSUS* NALEPA

Von V. VOLOŠČUK (W. Woloschtschuk)

(Vorgelegt von A. Richter, Mitglied der Akademie, d. 15 IX 1933)

ZUSAMMENFASSUNG

Die Salbeimilbe gehört zu den bösartigsten Schädlingen der Salbei und verursacht eine Herabsetzung der Ölabsonderung bis auf 50%.

Die Dauer der Stadien beträgt: Larve, erste Altersstufe — 1 bis 2 Tage; do., zweite Altersstufe — 5 bis 6 Tage; Imago — 8 bis 13 Tage. Das Weibchen legt auf einmal zwei bis drei Eier. Die Entwicklung des Embryo nimmt nicht länger als zwei Tage in Anspruch. Die Milbe hat mehrere Generationen; eine Generation dauert ca. fünfzehn Tage. Infolge der geringen Beweglichkeit der Milbe kann Versetzen der bedrohten Salbeiplantagen an eine andere Stelle als wirksame prophylaktische Massnahme empfohlen werden.

Bestäubung mit einer Mischung von Schwefel und Kalk vernichtet die Milben bis zu 95—100%.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

БИОЛОГИЯ

К ВОПРОСУ ОБ АКТИВАЦИИ ПРОТЕОЛИЗА В РЕГЕНЕРИРУЮЩИХ ТКАНЯХ

В. Н. ОРЕХОВИЧ

(Представлено академиком А. А. Рихтером 15 IX 1933)

Распад в тканях остатка органа, наблюдаемый при регенерации, связан, в значительной степени, по данным Бромлей и Орехович, с образованием бластемы, появление которой сопряжено с резкими изменениями условий, ведущих к усилению интенсивности протеолиза.

Каковы эти изменения, ответить исчерпывающе, в настоящее время, не представляется возможным, но все же на основании имеющихся в литературе данных можно сделать кое-какие предположения.

Большой интерес представляют данные об активации различного рода ферментов так наз. активаторами (ко-ферментами). В частности хорошо известно, что в животном и растительном мире имеют большое распространение вещества активирующие действие протеолитических энзим.

По мнению Грассмана все активирующие вещества можно разделить на две группы: первая — вещества, в большинстве, неизвестного химического состава так наз. киназы (естественные активаторы) и вторая группа — аналогичные по действию киназам вещества относительно простого химического состава: HCN, H_2S и др., обладающие способностью активировать действие катепсина и папаина.

Нас интересует первая группа — естественные активаторы, среди которых большое значение имеет зоокиназа, идентичная по данным Waldschmidt-Zeitz и Purr глутатиону в редуцированной форме (R — SH).

В нормальных условиях в тканях глуататион в редуцированной форме (R — SH) присутствует в более или менее определенных, характерных для данных тканей, количествах. При нарушении этих условий, в частности, при торможении дыхания, количество R — SH увеличивается, что ведет к интенсификации протеолиза.

Особенно хорошо это можно наблюдать, по данным ряда авторов, на злокачественных опухолях, дыхание которых по сравнению со стационарной тканью, значительно понижено, в то время как протеолиз повышен; последнее связано с соответствующими изменениями в сторону увеличения глутатиона в редуцированной форме.

Весьма возможно, что повышение интенсивности протеолиза наблюдаемое при регенерации в тканях остатка органа связано так же, до некоторой степени, с активацией клеточных протеаз глутатионом в SH форме. Количество R — SH в таком случае, с ухудшением условий снабжения тканей кислородом, вызванного разрывом кровеносных сосудов при ампутации органа, вероятно увеличивается.

В целях проверки последнего предположения и была предпринята настоящая работа.

Однако необходимо здесь же отметить, что накопление R — SH есть только одно из условий для активации протеолиза и что это не дает нам право отрицать наличие еще целого ряда других условий необходимых для осуществления повышенного протеолиза в регенерате.

МАТЕРИАЛ И МЕТОД

В качестве подопытного материала были использованы аксолотли в возрасте 7 месяцев. У них ампутировался хвост и после начала регенерации в бластемах различного возраста и тканях остатка органа (в подлежащей ткани) определялось количество глутатиона в редуцированной форме по методу Габбе (Gabbe).

Исследуемая ткань в количестве от 500 мг до 1.5 г тщательно размельчалась и помещалась в 50 см^3 колбу куда прибавлялось 25 см^3 дистилированной воды и 2 см^3 $^2/_3$ нормальной серной кислоты. Все это несколько раз взбалтывалось. Глутатион в редуцированной форме (R—SH) связанный, очевидно, в нормальных условиях с белками, в кислой среде отщепляется.

Белки осаждались 10-процентным раствором вольфрамата натрия, а R — SH в таких случаях остается в растворе.

После фильтрования к раствору содержащему R — SH прибавлялось 2 см^3 25-процентной соляной кислоты, 2 см^3 $^n/_{200}$ раствора феррицианида, 2 см^3 цинкодистого раствора (в 100 см^3 его содержится: иодистого калия 2.5 г, сернокислого цинка 5 г, хлористого натрия 25 г) и наконец несколько капель 1% раствора крахмала. Через 5 мин. титровали $^n/_{200}$ раствором гипосульфита. Разница между взятым феррицианидом и израсходованным на титрование гипосульфитом умноженная на 1.25 есть количество глутатиона в редуцированной форме выраженное в мг.

Все приводимые ниже данные выражены в мг/процентах (мг%).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прежде всего было произведено определение количества глутатиона в редуцированной форме (R — SH) в нормальной (стационарной) — нерегенерирующей ткани. Так как во всей работе мы имели дело только лишь с регенерирующим хвостом, то и для нормы были взяты ткани последнего.

Все полученные данные сведены в таблице 1, из которой видно, что содержание R — SH в нерегенерирующей ткани колеблется от 15 мг% до 28 мг%, в среднем 19.6.

Таблица 1

Содержание R — SH в тканях хвоста аксолотля (в мг%).

24.0	19.0	19.0	20.0
20.0	16.0	16.0	19.7
16.0	19.0	17.0	19.2
28.0	15 0	21.0	18.3
25.0	—	21.0	—

В бластеме в возрасте 5—7 дней количество R — SH значительно выше, чем в норме и колеблется от 38 до 67.8 мг% (см. табл. 2), в среднем 46.4 мг%. Приведенные здесь цифры 38 и 67.8 говорят о большем колебании R — SH в бластеме. Эти колебания отчасти связаны с тем, что регенерация не у всех животных течет с одинаковой скоростью и кроме того бластема в возрасте 5 дней довольно мала и не всегда удавалось получить ее в чистом виде — без подлежащей ткани. В первом случае (38) бластема была взята с значительным количеством подлежащей ткани. Во втором (67.8) почти в чистом виде. В остальных случаях, когда бластема бралась всегда с очень небольшим, но приблизительно с одним и тем же количеством подлежащей ткани, содержание R — SH колебалось от 40.7% до 49.8 мг%.

Количество глутатиона в редуцированной форме остается почти неизмененным до 10—11 дней. В десятидневной бластеме количество R — SH колеблется от 30.7 мг% до 55.6 мг%, в среднем 45.6 мг% (см. табл. 2).

Количество R — SH в бластеме к 15—20 дню резко падает достигая в 15 дней 23 мг%, а в 20 дней 21.7 мг%.

В тканях молодого, регенерировавшего хвоста в возрасте 40 дней после начала регенерации количество R — SH = 21.1 мг%, т. е. практически равно норме.

Таблица 2

Содержание R — SH в бластеме различного возраста (мг%) возраст бластемы

5 дней	10 дней	15 дней	30 дней
38.0 41.8	30.7 48.0	23.0	18.0 32.8
40.8 67.8	45.4 55.6	23.0	20.9 32.3
40.7	47.5		11.3 26.7
49.8			9.7

Интересные данные получены при определении R — SH в тканях остатка органа (в подлежащих тканях). На 5—7 день после ампутации в подлежащих тканях наблюдалось, в некоторых случаях, значительное увеличение R — SH по сравнению с нормой. Количество его колебалось

от 12.9 до 32.3 мг% (средняя 23.0) (см. табл. 3). Такие же колебания наблюдались в подлежащей ткани и через 10 дней после ампутации (от 14 до 32.3 мг%, средняя 23.4). Несмотря на довольно сильное увеличение R — SH в подлежащих тканях, наблюдаемое в целом ряде случаев оно никогда не достигает средней величины R — SH содержащегося в бластеме того же возраста.

В подлежащей ткани спустя 15—20 дней после ампутации количество R — SH — 17.4

Таблица 3

Содержание R — SH в тканях остатка органа (в мг%)

5 дней после начала регенерации	10 дней после начала регенерации	20 дней после начала регенерации
12.9	14.0 32.3	17.8
16.5	14.7 32.0	17.0
22.3	15 9	
22.25	26.6	
32.3	28.9	

Все полученные данные кратко можно свести к следующему. Количество глутатиона в редуцированной форме в бластеме на 5-й день после начала регенерации сильно увеличивается, держится на одном уровне до 10—11 дней и затем к 15—20 дню падает до нормы.

В подлежащих тканях, так же как и в бластеме, на 5-й день после ампутации количество R — SH увеличивается и начиная с 10—11 дня падает, достигая к 15—20 дню нормы.

Однако, в подлежащей ткани процесс накопления R — SH протекает, очевидно, иначе чем в бластеме. Это хорошо видно по тем колебаниям в содержании R — SH наблюдаемое нами, которые не являются ошибкой опыта, а носят закономерный характер.

Как можно толковать все вышеизложенное?

Все сообщенные выше факты, а также большое количество данных полученных рядом исследователей: Waldschmidt-Zeitz und Mitarb., Krebs, Peutimalli, Bierich und Kalle, Grassmann, Бромлей, Орехович и др. дают нам основание сделать следующее заключение.

После ампутации хвоста у аксолотля ухудшаются условия дыхания прилежащих к раневой поверхности участков — нарушается нормальное снабжение тканей кислородом, что ведет, как мы видим, к местному накоплению глутатиона в редуцированной форме (R — SH). Это в свою очередь благоприятствует повышению в данном участке активности протеолитических ферментов. Протеолиз значительно усиливается, за что говорит увеличение продуктов белкового распада в тканях остатка органа прилежащих к бластеме.

На более поздней стадии регенерации, начиная с 15—20 дня количество R — SH уменьшается и достигает нормы. Это, очевидно, связано

с улучшением условий снабжения тканей кислородом вследствие врастания к бластему кровеносных сосудов. Протеолиз несколько замедляется, что было установлено Бромлей и Ореховичем.

К 40 дню, когда условия дыхания молодой регенерирующей ткани вполне нормальны (кровоснабжение восстановлено), количество R — SH равно норме, протеолиз значительно замедляется, о чем можно судить по сильному уменьшению количества продуктов белкового распада в тканях остатка органа и тканях молодой части хвоста.

Вопрос о механизме активации протеолитических ферментов R — SH нами в данной работе не разбирался, и поэтому делать какие-либо заключения по затрагиваемому вопросу нет никаких оснований.

Имеющиеся по этому поводу данные в литературе так же недостаточно полны.

Многие исследователи (Waldschmidt-Zeitz, Krebs и др.) склонны считать, что активация протеолитических ферментов основана на способности активаторов образовать комплексные соединения с солями тяжелых металлов и тем самым устранять тормозящее влияние последних.

Однако другие исследователи (Grassmann) подтверждая, что ионы солей тяжелых металлов тормозят действие катепсина, считают невыясненным, покоится ли активирование катепсина на удалении ионов солей тяжелых металлов путем образования комплексных соединений с активаторами последних.

Выяснение этого вопроса — задача дальнейших исследований.

ВЫВОДЫ

1. Количество глутатиона в редуцированной форме (R — SH) в нормальной ткани хвоста аксолотля равно в среднем 19.6 мг%.

2. Количество R — SH в бластеме в возрасте 5 дней сильно увеличивается по сравнению с нормой, достигая в среднем 46.4 мг%. До 10 — 11 дней количество его остается почти неизмененным (45.6 мг%) и к 15—20 дням падает до нормы.

3. В тканях остатка органа, прилежащих к бластеме (подлежащих тканях), количество R — SH на 5-й день колеблется от 12.9 до 32.3 мг%, на 10-й день — от 14 до 32.3 мг% и к 20 дням равно норме.

4. Увеличение количества R — SH в бластеме и подлежащих тканях связано, весьма вероятно, с нарушением нормальных условий дыхания — нарушением нормального снабжения тканей кислородом.

5. Увеличение количества R — SH в регенерате создает благоприятные условия для усиления деятельности протеолитических ферментов.

Институт экспериментального морфогенеза, Москва.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bierich, Rosenbohm A. und Kalle. Untersuchungen über das Zustandekommen der bösartigen Geschwülste. H.-S. Z. f. phys. Chemie. B. 164, S. 207—217.
2. Bromley und Orechowitsch. Zur Frage der Proteolyse in regenerierenden Geweben (печ. в Biol. Zbl.).
3. Bromley und Orechowitsch. Die histolysierenden Eigenschaften des Blastems. Ibid.
4. Gabbe. Über den Glutathiongehalt der Organe, insbesondere Muskeln. Klin Wochschr. 9, S. 169. 1930.
5. Gabbe. Untersuchungen über die Sulfhydrilgruppen der Blutkörperchen. Z. f. d. ges. exper. Med. B. 69, S. 392, 1930.
6. Gast und Brand. Die Autolyse des Sarkomgewebes. Virchows Archiv, B. 263, 1927.
7. Grassmann W. Dyckerhoff H. und v. Schoenebeck O. Über natürliche Aktivatoren und Hemmungskörper proteolytischer Enzyme. H.-S. Z. f. phys. Chemie. B. 186, 1929.
8. Grassmann W., v. Schoenebeck O. und Eibeler H. Über die Aktivierung tierischer und pflanzlicher Proteasen durch Glutathion. H.-S. Z. f. phys. Chemie, B 194, 1931,
9. Kleinmann Hans und Werr Fritz. Untersuchungen über tierische Gewebsproteasen. Bioch. Z., B. 241, H. 1—3, S. 108—217, 1930.
10. Krebs H. A. Über die proteolytische Wirkung von Papain und Kathepsin. Die Naturw., 19, S. 133, 1931.
11. Krebs H. A. Über die Proteolyse der Tumoren. Bioch. Z., 238, 1931.
12. Oppenheimer. Handb. d. Biochemie 2. Aufl. Ergänzungsbd., S. 184.
13. Pentimalli. Über den Stoffwechsel des regenerierenden Gewebes. Z. f. Krebsforsch. B. 25, H. 5, 1927.
14. Pringsheim H., Borchardt H., Hupfer H. Über die Bedeutung des Glutathions für der Stoffwechsel. Die Naturw., 20, S. 64, 1932.
15. Rosenthal O. und Lasnitzki. Über den Stoffwechsel stationärer uud wachsender Gewebe. Bioch. Z., B. 196.
16. Stern Kurt G. Über die autolytische Wirksamkeit der tierischen Gewebsproteinasen und ihre Beeinflussung durch Schwermetalle. Bioch. Z., B. 234, 1931.
17. Stern Kurt G. Neuere Anschauungen über die Zellproteolyse und ihre Verknüpfung mit oxydativen Prozessen. Klin. Wochschr., 9, 1930.
18. Valera K., Apolo E. und Vilar A. Das Glutathion im Blute bei pathologischen Zuständen. Klin. Wochschr. 9, 1930.
19. Waldschmidt-Zeitz Ernst und Purr A. Über Zookinase. H.-S. Z. f. phys. Chemie. B. 198, 1931.
20. Waldschmidt-Zeitz E., Purr A. u. Balls A. Über den natürlichen Aktivator der katheptischen Enzyme. Die Naturw. H. 28, S. 645. 1930.
21. Waldschmidt-Zeitz u. Schäffner. Über die Aktivierung der Proteolyse in bösartigen Geschwülsten. Die Naturw., 18, 1930.
22. Waldschmidt-Zeitz E., Schäffner A., Bek I. D. und Blum E. Über proteolytische Systeme in tierischen Organen. H.-S. Z. f. phys. Chemie. 188, 1930.

BIOLOGIE

ZUR FRAGE VON DER AKTIVISIERUNG DER PROTEOLYSE IN DEN REGENERIERENDEN GEWEBEN

Von W. ORECHOVIČ (Orechowitsch)

(Vorgelegt von A. Richter, Mitglied der Akademie, d. 15 IX 1933)

ZUSAMMENFASSUNG.

1. Die Menge des Glutathions in der SH-Form (R-SH) im normalen Schwanzgewebe eines Axolotls beträgt im Durchschnitt 19.6 mg%.

2. Die Menge des R-SH im Blastem im Alter von 5 Tagen steigt im Vergleich zur Norm stark an, durchschnittlich bis zu 46.4 mg%. Bis zum 10—11. Tage bleibt das Quantum fast unverändert (45.6 mg%), um dann zum 15—20. Tage wieder bis zur Norm herabzusinken.

3. In den dem Blastem anliegenden Geweben des Organismus (in den untenliegenden Geweben) schwankt die Menge des R-SH am 5. Tage von 12.9 mg% bis 32.3 mg%, am 10. Tage — von 14 mg% bis 32.3 mg%, und am 20. Tage gleicht sie sich mit der Norm wieder aus.

4. Die Zunahme der Menge von R-SH im Blastem und in den untenliegenden Geweben ist wahrscheinlich mit der Störung der normalen Atmungsverhältnisse, d. i. der normalen Versorgung der Gewebe mit Sauerstoff — in Zusammenhang zu bringen.

5. Die Zunahme von R-SH im Regenerat schafft günstige Bedingungen für eine Steigerung der proteolytischen Fermenttätigkeit.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ПАЛЕОЗООЛОГИЯ

Акад. А. А. БОРИСЯК

О НОВОМ МАСТОДОНТЕ ИЗ НИЖНЕ-МИОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КАЗАКСТАНА

Среди разнообразных остатков мастодонтов, доставленных джиланчикскими (нижне-миоценовыми) слоями тургайских континентальных отложений (1), одним из наиболее интересных является почти полный скелет крупного мастодонта. Несмотря на то, что отсутствует череп и верхние коренные зубы, а сохранившиеся нижние коренные (M_2, M_3) сильно стерты, не может быть сомнения в принадлежности этой формы к группе *Mastodon angustidens*, а многие черты ее строения заставляют рассматривать ее как наиболее примитивного до сих пор известного ее представителя.

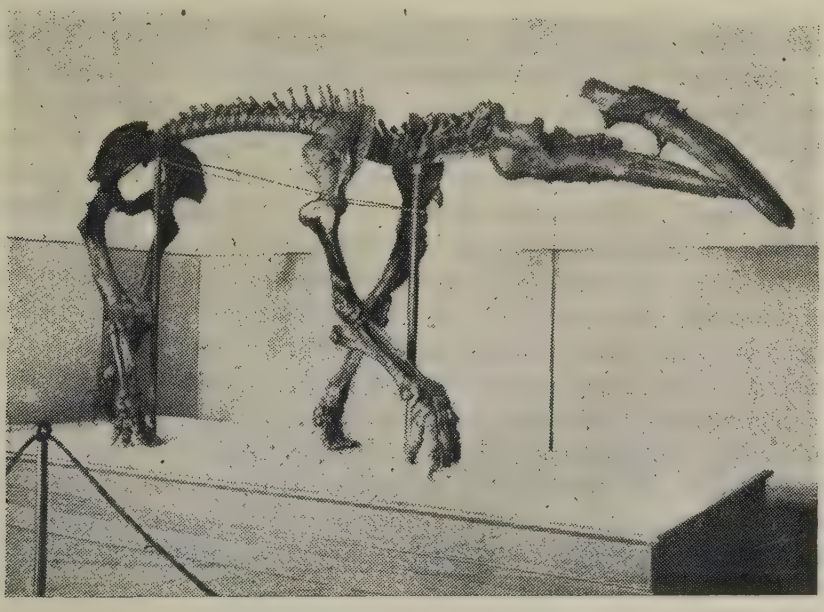
Скелет *Mastodon* (*angustidens* var.) *atavus* n. nom., будучи очень близок скелету *M. angustidens*, представляет следующие особенности.

Верхние и нижние бивни несут все признаки бивней *M. a.*, однако поперечное сечение их не овальное, а круглое; этот последний признак надо рассматривать как особенность данной формы, — во всяком случае он не является примитивным признаком, так как у древнейших хоботных (*Palaeomastodon*), бивни имеют овальное сечение.

Нижняя челюсть несет примитивные черты (отсутствие расширения нижней челюсти под передним концом зубного ряда); также весьма примитивно построены нижние коренные, — более примитивно, чем у орлеанской формы *M. a.*, являвшейся до сих пор самым примитивным представителем этой группы в Европе, и чем у *M. cooperi* (2), примитивнейшего азиатского представителя той же группы. В то же время эти зубы, как и сама челюсть, крупнее не только, чем у обеих названных форм, но и чем у типичного *M. a.* Как особенность описываемых зубов можно рассматривать также появление на коронке мелких (мало заметных) дополнительных бугорков.

От позвоночника из шейных позвонков известен только атлант, который имеет еще много общих черт с позвонком палеомастодонта. Сохранившиеся почти полностью грудные и поясничные позвонки также несут признаки меньшей специализации, чем у высших хоботных. Ребра не представляют ничего особенного.

Лопатка вполне типа высших хоботных, ближе к кости мастодонта, чем палеомастодонта. Плечо сохраняет примитивные черты строения на дистальном конце (небольшая ширина, невысокая crista epicondyloidea); положение головки свидетельствует уже о колонообразной конечности высших хоботных; своеобразной особенностью является не массивная, как у высших хоботных, а узкая форма тела кости. Локтевая кость также характерна своей малой массивностью (напр. по сравнению с *M. a.* Парижского музея) и значительной длиной. Карпальные кости по своему строению занимают среднее место между запястьем



Mastodon (*angustidens* var.) *atavus* n. nom.

палеомастодонта и высших хоботных; из них наиболее интересна os scaphoideum: у палеомастодонта эта кость относительно крупнее и выше чем описываемая; у позднейших форм она наоборот еще более узкая. Также сохраняет примитивные черты (длинная, клиноводная) os unciforme; os magnum еще не приобрела полностью уплощенной формы позднейших хоботных и т. д.

Таз отличается от таза *M. a.* лишь менее развитыми крыльями подвздошных костей и некоторыми другими мелкими признаками. Бедро построено по типу *M. a.*, несколько длиннее его, менее массивно и имеет более опущенный trochanter tertius. Берцовые кости не сохранились.

Из тарсальних os calcaneum представляет дальнейшее развитие признаков кости палеомастодонта, но не приобрела массивности позднейших; между прочим, как древний признак можно указать отсутствие сочленения с os naviculare; последняя еще не приобрела уплощенной формы

кости позднейших форм, и т. д. Некоторые примитивные черты представляют и метаподии.

Перечисленные особенности скелета новой формы согласно говорят о наличии у него по сравнению со скелетом нормального *M. a.* ряда примитивных признаков. По этим признакам она занимает как бы промежуточное положение между палеомастодонтом и более высоко специализированными хоботными. В то же время у нее имеются признаки своеобразной специализации (в строении ее зубного аппарата и конечностей и в ее размерах), которые не позволяют поставить ее непосредственно в основании группы *M. a.*, а заставляют предполагать в ней представителя боковой ветви, отделившейся от весьма примитивной стадии главного ствола путем адаптивной радиации. Особенности зубного аппарата (мелкие дополнительные бугорки коренных, круглое сечение бивней) как и крупные размеры и удлиненные конечности могут указывать на степной образ жизни (в отличие от водных или прибрежных форм, характеризующихся небольшим ростом и уплощенными бивнями).

Нельзя не отметить, что среди материалов из того же местонахождения имеются остатки еще более примитивных форм мастодонтов (отдельные экземпляры os magnum с еще более примитивными признаками, метаподий и т. д.). Вместе с материалами из других азиатских местонахождений (3) это подтверждает высказанную ранее мысль (1, p. 252), что в начале верхнетретичной эпохи центральная и южная Азия представляла вторичный центр развития мастодонтов, пришедших сюда к этому времени из северной Африки, первичного центра своего развития. Здесь в течение нижнего и может быть среднего миоцена мастодонты дали ряд разнообразных ветвей (от водных платибелодонтов до степных бегунов), частью вскоре вымерших, частью расселившихся по Старому и Новому Свету.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Borissiak. *Trilophodon inopinatus*, Bull. Ac. Sci, 1928, p. 241.

2. H. F. Osborn. *Trilophodon cooperi* of Dera-Bugti, Baluchistan. Am. Mus. Nov., № 585, 1932.

3. C. Forster Cooper. Miocene Proboscidia from Baluchistan. Proc. Zool. Soc. London, 1922, p. 609.

Палеозоологический институт Академии Наук СССР.

PALAEOZOOLOGY

A NEW *MASTODON* FROM THE LOWER MIOCENE SEDIMENTS OF KAZAKSTAN

By A. A. BORISSIAK, member of the l'Academy

Amidst the different remains of Mastodons obtained from the Jilančik (Lower Miocene) beds of the Turgai continental deposits (1) the most interesting find is that of an almost complete skeleton of a very large Mastodon. Notwithstanding that the skull and upper molars are absent, and that the lower molars (m_2, m_3) preserved are greatly worn away, no doubt can arise about the close connection between this specimen and the group of *Mastodon angustidens*. Besides this many features of its structure lead us to consider it as the most primitive of all its representatives which have been known to us upto now. The skeleton of the *Mastodon* (*angustidens* var.) *atavus* n. nom., though very closely related to *M. a.*, presents the following distinctions. The upper and lower incisors (tusks) bear all the features of the incisors of *M. a.*; except that their cross-section is round and not oval; this feature must be considered as a peculiarity of that form; it is by no means a primitive feature, because the incisors of the oldest *Proboscidea* (*Palaeomastodon*) have an oval cross-section too.

The lower jaw bears certain primitive features (there is no extension of the mandible under the anterior end of the dental row); the lower molars have also a very primitive structure; still more primitive than that of the Orleans form of *M. a.*, which upto now has been the most primitive representative of this group in Europe, and than that of the *M. Cooperi* (2), the most primitive Asiatic representative of the same group. At the same time these teeth, as well as the jaw itself, are larger not only than those of the two above-mentioned forms, but also than those of the typical *M. a.* One of the peculiarities of the teeth described above can also be seen in the appearance on the molars of small (scarcely perceptible) accessory cusps.

Vertebral column. Of the cervical vertebrae only the atlas is known; it still presents many features common to the vertebra of the *Palaeomastodon*. Thoracic and lumbar vertebrae, almost completely preserved, also bear the features of a lesser specialization than that of the higher forms of *Proboscidea*. The ribs present nothing particular (the elaborated type of *Proboscidea*). The scapula completely corresponds to the type of the higher forms of *Proboscidea*, standing closer to the bone of the Mastodon, than to that of the *Palaeomastodon*. The humerus retains the primitive features of structure on its distal end (no great breadth, no very high crista epicondyloidea); the position of the head points to the pillar-like extremities of the higher forms of *Proboscidea*, an original peculiarity is displayed in the

narrower form of the body, differing from the massive form of the higher *Proboscidea*. The ulna is also characterized by a lesser massiveness (as compared e. g. with the *M. a.* of the Paris Museum), as well as by its considerable length. The carpalia must, by their structure, be placed among the carpal bones of the *Palaeomastodon* and the higher form of *Proboscidea* The os scaphoideum is the most curious among them: this bone is relatively larger and higher in the *Palaeomastodon*, than in the above-described specimen; in the later forms, on the contrary, it is of a narrower shape. The os unciforme (elongated, cuneiform), also bears the primitive features; the os magnum has not yet attained the wholly flattened shape of the later forms of *Proboscidea* etc. The pelvis differs from the pelvis of the *M. a.* only by the less developed ala of the ilium and by several other slight features. The femur is of the same type as that of the *M. a.*; it is somewhat longer, not so massive, and has a more dropping (drawn-down) trochanter tertius. The tibia are lacking.

From among the tarsal bones the os calcaneum represents the further development of the features of that bone of the *Palaeomastodon*, but has not acquired the massiveness of the later forms; the absence of articulation between it and the os naviculare must, by the by, be pointed out as a primary feature; the os naviculare has not yet attained the flattened shape of the bone of later forms etc. The metapodia also present some primitive features.

The above-enumerated peculiarities of the skeleton ot the new form speak, consequently, of the presence of a series of primitive features, as compared with the skeleton of a typical *M. a.* That form occupies, according to these features, a somewhat intermediate position between the *Palaeomastodon* and the more specialized *Proboscidea*. There are at the same time features of a peculiar specialization (the structure of its dental system and of its extremities and its dimensions) which do not allow of its being placed immediately on the basis of the group of the *M. a.*, but make us suppose it to be a representative of a side branch which was separated from the main stem at a very primitive stage (by adaptive radiation). The peculiarities of its dental system (the small additional cusps of the molars, the round-shaped cross-section of the incisors) as well as its large dimensions and its elongated extremities can point to a steppe habitus (differentiating from the aquatic or riverine forms, characterized by a not very great stature, and by flattened incisors).

It must be noted that among materials from the same locality there are also remains of still more primitive forms of Mastodons (separate specimens of os magnum with more primitive features of metapodia etc.). In connection with specimens obtained from other Asiatic localities (3) that fact corroborates the conception (1) that, at the beginning of the upper Tertiary, Central and South Asia represented a secondary center of development of the Mastodons, which immigrated there at this time from north Africa — the

first center of their development. There during the Lower and, may be, the Middle Miocene, the Mastodons formed a series of different branches (from the aquatic Platibelodons to the steppe runners) which shortly afterwards became partly extinct, partly migrated over the old and the new World.

Palaeozoological Institute of the Academy of Sciences of URSS.

LITERATURE

1. A. Borissiak. *Trilophodon inopinatus.* Bull. Acad. Sci., 1928, p. 241.
2. H. F. Osborn. *Trilophodon cooperi* of Dera-Bugti, Baluchistan. Am. Mus. Nov., № 585, 1932.
3. C. Forster Cooper. Miocene Proboscidia from Baluchistan. Proc. Zool. Soc. London, 1922, p. 609.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

В. А. КОВДА и Н. Н. ЛЕБЕДЕВ

К НОВЕЙШЕЙ ИСТОРИИ КАСПИЙСКОЙ РАВНИНЫ

(Представлено академиком А. А. Борисяком 19 IX 1933)

Морфология и последние страницы истории Каспийской равнины в общих чертах определяются двумя основными моментами — аккумуляцией и эрозией. Противоположные по существу, но неразрывно связанные и совместно действующие, эти процессы под знаком преобладания одного из них создали целую систему различных во возрасту, строению и почвенному покрову районов.

Генезис этих районов к настоящему моменту рисуется в следующих чертах:

Самые высокие (40—50 м) и древние поверхности Каспийской равнины сложены осадками Хвалынского моря, окаймлявшего область сыртов на параллели города Новоузенска и вдававшегося широкими опресненными заливами в сформированные уже к тому времени долины рек Волги, Еруслана, Узеней и Урала. Материалом для седиментации послужили, с одной стороны, — продукты размывания и переотложения сыртовых толщ (суглинки и глины), а, с другой, — аллювиальные отложения рек. Наиболее крупные речные системы (Волга, Еруслан, Урал), подпертые в своих устьях морем, откладывали здесь более крупно-зернистый материал (пески), дав начало обширным дельтово-песчаным пространствам (у Ровного — на Волге, у Дьяковки — на Еруслане, у Уральска — на Урале.

Отступание Хвалынского моря повлекло за собою установление континентального режима на территории Каспийской равнины.

В тоже время воды рек Горькой, Узеней и Урала, следуя за регрессировавшим морем, врезались в оставленные им отложения, используя существующие неровности местности и неоднократно меняя направление своего течения. Но особо нужно оттенить сильное эрозионное воздействие на плоскость Хвалынской трансгрессии тех мощных водных потоков, которые существовали на месте современных рек Еруслана и Торгуна, и которые почти нацело уничтожили ее в южных и юговосточных частях. В результате совокупной деятельности этих потоков от Хвалынской поверхности сохранился лишь отчетливо выраженный предсыртовый

уступ, обращенный в сторону Каспия (35—48 м) и обширная останцово-песчаная равнина вдоль Волги (от Николаевска до Быкова) с отметками 35—43 м.

Почвенный покров этих останцов несет совершенно определенные черты рассоления и достиг стадии каштановых почв. Последние отличаются значительной опресненностью (благоприятные условия дренажа), повышенным запасом перегноя и элементов зольного питания. Участие солонцов в комплексе незначительно.

Новая трансгрессия Каспия была почти столь же обширна, как и Хвалынская. Северная граница бассейна (также соленого, судя по обилию дрейссен и кардид) прилегала к предсыртовому Хвалынскому уступу, вдаваясь в долины рек опресненными участками. Наиболее отчетливо плоскость этой трансгрессии выражена в Новоузенском районе; здесь наивысшие ее отметки (30—35 м) довольно резко переходят в отметки 40—48 м Хвалына; не менее резка эта граница на западе — у Палласовки и на востоке — в районе Чижей. Отложения, оставленные бассейном, характеризуются относительно легким механическим составом, переслаиванием суглинков и глин с песками и обилием Каспийской фауны; во многих случаях отмечалось в верхних частях профиля данных отложений исключительное обилие дрейссен, что говорит, возможно, о значительном опреснении бассейна в заключительный период его ингрессии.

Как и после Хвалынской регрессии, отступание Узенского (условно) моря потянуло за собою всю систему рек, впадавших в него с севера. Врезание последних в морские осадки и в синихроничные им отложения пресноводных бассейнов устьевых участков рек дало начало террасе (III) с отметками 25—30 м, широко развитой в долинах рек Волги, Еруслана, Торгуна, Узеней и Урала. Самая же плоскость в виде обширной полого падающей равнины протянулась далеко на юг.

Почвенный покров ее, переживая в настоящий момент также интенсивное рассоление, все же отличается значительной еще засоленностью и находится в стадии сильно выраженной комплексности (насчитывается до 30—40% солончаковатых солонцов). Грунтовые воды, залегающие на глубине 5—8 м, засолены и поддерживают сезонную связь с поверхностными горизонтами солонцов.

Граница более позднего бассейна намечается примерно по линии Сталинград-Урда и связана или с задержкой здесь вод отступавшего моря или с новой подвижкой Каспия. К этому времени на расположенном к северу пространстве Каспийской равнины устанавливается режим совершенно несходный с современным: устье Волги было несколько выше Сталинграда; параллельно Волге и юговосточнее от нее существовал, питаясь водами древних Еруслана и Торгуна (возможно, и самой Волги) поток, расчленявшийся на несколько ветвей и впадавший в море в районе ст. Сайхин Астраханской ж. д. и у Урды на месте современ-

ных грязей „хаки“ (сор). В этот же бассейн впадали реки Горькая, Б. и М. Узени, Кушум и другие, ныне не доходящие до Каспия и теряющиеся в своих наносах; вся эта речная сеть аккумулировала в долинах пресноводные отложения с сезонной слоистостью и обильным скоплением пресноводной фауны из *Anadonta*, *Dreissensia* и *Planorbis*.

В устьевых частях рек и потока формируются дельтовые отложения (преимущественно песчанистого механического состава). Именно подобного происхождения урдинские пески — в дельте потока, пески низовьев Узеней у озера Соленый Сакрыл и Джангалы и песчанистые пространства у оз. Ботхуль. Таким образом, в морфологии Каспийской равнины ясно намечается вторая обширная древне-дельтовая область.

В естественном состоянии почвенный покров всей этой территории легкого механического состава при малой гумифицированности (в связи с редкой растительностью) отличается сильной промытостью и рассоленностью, что, очевидно, обусловливается повышенной водопроницаемостью материнских пород. Большая часть этих песчанистых пространств была разбита выпасами и стала развеваться, приобретая барханный облик.

Последующее значительное сокращение моря было, повидимому, до границ современного Каспия или даже южнее. Оно повлекло за собою формирование как в долинах рек, так и в краевых частях потока вторых аллювиальных террас с отметкой 15—20 м и выход на поверхность обширной плоскости синхроничных этим террасам осадков с отметками 15—18 м в северных своих частях.

Новое положительное перемещение береговой линии Каспия начинает собою ряд осцилляций, хорошо изученных проф. П. А. Православлевым в низовом Поволжьи. С ними связано накопление осадков и формирование террас в реках и потоках, открывавшихся в данный бассейн. Так, Кемрудской стадии отвечают первые террасы, а Джорджанской — пойменные террасы рек Горькой, Узеней, Урала и того значительного потока, который выработал в Каспийской равнине свою широкую долину юговосточного направления, параллельно Ахтубинской части нижняго течения Волги. Остановимся здесь лишь на главных моментах истории этого времени. Ряд рек: Горькая (Узяк), Б. и М. Узени, Кушум и др. некоторое время после отступания Джорджанского моря имели с ним связь, врезаясь в песчаные отложения своих низовий. Однако, эта связь скоро прекратилась. Массы взвешенного материала, который сбрасывали эти реки с паводковыми водами, в конце концов привели к планации долин и образованию так наз. „разливов“. Таким образом, низовья этих рек превратились в области аккумуляции, как механического материала, так и солей; в старицах, разливах, конечных озерах накопление солей дошло до стадии превращения их в соленые водоемы.

Почвенный покров области, в частности низовья Узеней, несет яркие черты современного засоления, проявляющегося вплоть до образования на поверхности почвы хлоридно-сульфатной корки солей.

К этому же времени прекращает свое существование и поток в пределах Каспийской равнины. Но еще до настоящего времени от него сохранилась цепь озер и понижений, связывающая их и соленые грязи „хаки“ (соры) в одну общую систему, некогда открывавшуюся в Каспий. Жизнь потока была прервана врезанием Волги, обусловленным, повидимому, тектонической подвижкой в зоне Каспия, слиянием Торгуна и Еруслана и перехватом последнего Волгой. Обширные эрозионные депрессии потока превратились в цепь бессточных озер, явившихся местным базисом аккумуляции как солей, так и механических элементов. Бессточные озера, заиливаясь и зарастая, превращались в современные лиманы: „Тажи“, „Большой“, „Могута-Пришиб“, „Сунали“ и т. д., соленые озера — „Горько-соленое озеро“, „Ботхуль“, соры и соленые грязи-хаки и, наконец, солончаки. Всюду вокруг перечисленных образований, представляющих стадии развития одного явления, по схеме: поток → озера пресные → озера соленые → соры → соленые грязи-хаки → солончаки, отчетливо выражены террасы со слоистым строением осадков и пресноводной фауной (дрейссены), подтверждающие общую схему генезиса.

Ближайшее изучение пойменных террас рек Каспийской равнины, и в особенности поверхностных горизонтов лиманов, соров и хак (соленых грязей) дает материал к выводу о том, что в ближайшем прошлом Каспия имела место еще одна трансгрессия. Мы синхронизируем ее с Саринской осциляцией Каспия. Эта трансгрессия, вызвав подпор речных вод, оживила лиманы, соленые грязи и соры, превратив их в озера с опресненными водами.

Почвообразовательные процессы, захватившие поверхностные толщи осадков в период континентальной жизни после регрессии Джорджанского моря, были прерваны, и солончаки, а в отдельных местах успевшие развиться солонцы и солоди, перекрылись сапропелевыми отложениями и черными грязями; свидетелями этой стадии на поверхности депрессий остались обильные, чисто пресноводные раковины — *Limnaea, Volvax, Planorbis* и др. (в лиманах Могута, Тажи, в разливах Узеней). Данная трансгрессия вызвала подпруживание и Узеней; последнее отозвалось на пойменных террасах этих рек перерывом почвообразовательного процесса и накоплением свежего слоистого наноса; облик погребенных почв ближе всего подходит к солонцам. Исходя из мощности наноса и прекрасной сохранности раковин, можно полагать, что эта последняя трансгрессия была в исторически совсем недавнее время.

Отдел генезиса и классификации Института почвоведения.

BODENKUNDE

BEITRÄGE ZUR NEUEREN GESCHICHTE DER KASPISCHEN EBENE

V. A. KOVDA und N. N. LEBEDEV

(Vorgelegt von A. Borissiak, Mitglied der Akademie, d. 19 IX 1933)

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Hauptmerkmale der Geomorphologie der Kaspischen Ebene werden durch fünf verklingende Transgressionen des Kaspischen Meers und der ihnen entsprechenden Erosionszyklen bestimmt.

2. Die auffallendsten charakteristischen Elemente der Landschaft der Kaspischen Ebene — Salzschlämme und Salzsümpfe („Ssory", „Khaki"), Süsswassersümpfe („Limany") und Solontschakböden bilden Entwicklungsstadien von aussterbenden Flüssen und Strömen, die vor Zeiten die Ebene abschwemmten; die nachgebliebene Kette von nicht ausmündenden Seen, die eine örtliche Akkumulationsbasis für Schlammböden und Salze bilden, entwickelt sich schematisch folgendermassen: Strom → Süsswasserseen oder Süsswassersümpfe („Limany") → Salzseen → Salzsümpfe („Ssory" → Salzschlämme („Khaki") → Solontschakböden.

3. Die Sande und Sandgebiete der Kaspischen Ebene sind uralte Deltaablagerungen; hier wird eine gewisse Anzahl solcher den Transgressionen entsprechenden Gebiete hervorgehoben.

4. Das Eingehen des Kaspischen Meeres und die niedrigere Verlagerung der Erosionsbasis hat eine darauffolgende Entsalzung der Böden der Kaspischen Ebene bedingt, die jedoch ab und zu durch neue Transgressionen des Meeres und daraus sich ergebende Wiederversalzungen der Böden unterbrochen wurde. So vollzieht sich ungeachtet der allgemeinen fortlaufenden Entsalzung der Kaspischen Ebene eine teilweise Versalzung der abgeschlossenen nicht ausmündenden Becken und des Ergussgebiets der Flüsse „Useni", „Gorkaja" „Kuschum" (Salzschlämme und Sümpfe, Solontschakböden).

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

Б. Н. СЕГАЛ

ОБ ОДНОЙ ТЕОРЕМЕ АНАЛОГИЧНОЙ ТЕОРЕМЕ ВАРИНГА.

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 16 VIII 1933)

Результат, который мы предполагаем сообщить в настоящей заметке, представляет собою дополнение к теореме Варинга. С помощью метода, изложенного в нашей работе „Об одной общей теореме аддитивной теории чисел“ (Тр. Физ.-мат. инст. В. А. Стеклова, отд. мат., т. IV), нам удалось доказать, что всякое действительное число N можно разложить, с точностью до слагаемого стремящегося к нулю, в сумму ограниченного числа слагаемых вида x^c, где x — целое число, а c данное действительное число, отличное от целого числа. Более точно полученный нами результат может быть формулирован так.

Пусть c данное действительное число > 1, отличное от целого числа; $n=[c]+1$, $c'=n-c$; r — целое число $\geqq r_0=n^2 2^n-l$, где

$$l=\begin{cases}[c'\,n\,2^n], & \text{когда } c'\,n\,2^n \text{ не целое число,}\\ c'\,n\,2^n-1, & \text{когда } c'\,n\,2^n \text{ целое число.}\end{cases}$$

Если при этом N — любое действительное число, большее некоторого постоянного, то для числа решений I_N равенства

$$N=a+x_1^c+x_2^c+\ldots+x_r^c$$

в целых $x_1, x_2, \ldots, x_r$ и в произвольном a, удовлетворяющем условию

$$-\Delta\leqq a\leqq\Delta,\ \Delta\sim N^{-\frac{\alpha}{c}},\quad \alpha=\frac{(c'\,n2^n-l)\,(n-2)}{r_0+l}$$

имеет место асимптотическая формула

$$I_N=\frac{2\,\Gamma^r\left(1+\frac{1}{c}\right)}{\Gamma\left(\frac{r}{c}\right)}N^{\frac{r-\alpha}{c}-1}+O\left(N^{\frac{r-\alpha-\gamma}{c}-1}\right), \tag{1}$$

где

$$\gamma=\frac{\alpha}{n-2}.$$

Из этой теоремы непосредственно вытекает следующее предложение: любое целое число большее некоторого постоянного может быть представлено в форме суммы не более $2(n^2 2^n - l)$ слагаемых вида $[x^c]$, где x — целое.

Основная идея доказательства сводится к следующему. С помощью разрывного множителя Дирихле строим функцию

$$\varphi(y) = \frac{1}{2^{s-1}\pi^{s+1}} \int_0^\infty \frac{\sin 2\pi\Delta\xi \sin^s 2\pi\delta\xi}{\delta^s \xi^{s+1}} e^{2\pi i y\xi} d\xi,$$

где $\delta = 0(\Delta)$ и s целое число, зависящее только от c. Так как эта функция принимает значения

$$\begin{aligned} \varphi(y) &= 0, \quad \text{когда} \quad \Delta + s\delta \leqq |y|, \\ 0 \leqq \varphi(y) &\leqq 1, \quad " \quad \Delta - s\delta \leqq |y| \leqq \Delta + s\delta, \\ \varphi(y) &= 1, \quad " \quad |y| \leqq \Delta - s\delta, \end{aligned}$$

то для числа решений I_N находим следующее соотношение

$$I_N + R = \frac{1}{2^{s-1}\pi^{s+1}} \int_0^\infty \frac{\sin 2\pi\Delta\xi \sin^s 2\pi\delta\xi}{\delta^s \xi^{s+1}} S^r e^{-2\pi i\xi N} d\xi, \tag{2}$$

$$S = \sum_{x=1}^{\left[N\frac{1}{c}\right]+1} e^{2\pi i\xi x^c},$$

где R некоторая величина, порядок которой не выше порядка остаточного члена формулы (1). После этого мы доказываем, что порядок интеграла

$$\int_N^{-1+\frac{\varepsilon_1}{c}} \Phi(\xi)\, d\xi, \quad \varepsilon_1 = \frac{c' n 2^n - l}{(r_0 + l)(r_0 - 1)},$$

где $\Phi(\xi)$ — функция стоящая под знаком интеграла в правой части (2), равным образом не выше порядка остаточного члена формулы (1). Обозначив поэтому

$$H_N = \frac{1}{2^{s-1}\pi^{s+1}} \int_0^{N^{-1+\frac{\varepsilon_1}{c}}} \Phi(\xi)\, d\xi,$$

находим из (2)

$$I_N - H_N = O\left(N^{\frac{r-\alpha-\gamma}{c}-1}\right).$$

Для вычисления H_N мы вводим ряд дополнительных чисел M, удовлетворяющих условиям

$$M = N + (2m+1)\Delta, \; m = 0, 1, 2, \ldots$$

$$N < M \leqq N\left(1 + N^{-\frac{\eta}{c}}\right), \quad \eta = \frac{(r_0+1)(c' n 2^n - l)}{(r_0 + l)(r_0 - 1)}$$

и доказываем, что для каждого из этих чисел имеет место

$$I_M - H_N = O\left(N^{\frac{r-\alpha-\gamma}{c}-1}\right).$$

Суммируя это равенство по всем M, мы сводим вычисление H_N к нахождению числа решений неравенства

$$N \leqq x_1^c + x_2^c + \ldots + x_r^c \leqq N\left(1 + N^{-\frac{\eta}{c}}\right).$$

В заключение заметим, что найденное нами значение для r_0 может быть значительно улучшено и к этому мы предполагаем вернуться в ближайших наших работах.

Физико-математический институт им. В. А. Стеклова.

ON A THEOREM ANALOGOUS TO WARING'S THEOREM

By B. SEGAL

(Communicated by I. Vinogradov, member of the Academy, the 16. VIII. 1933)

The chief result of the present note may be stated as follows.

Let c be a real, but not an integral number > 1;

$$n = [c] + 1, \quad c' = n - c;$$

r is an integer

$$\geqq r_0 = n^2 2^n - l,$$

where

$$l = \begin{cases} [c' n 2^n], & \text{when } c' n 2^n \text{ is not an integer,} \\ c' n 2^n - 1, & \text{when } c' n 2^n \text{ is an integer.} \end{cases}$$

If N be any real number, a satisfy the condition

$$-N^{-\frac{\alpha}{c}} \leqq a \leqq N^{-\frac{\alpha}{c}}, \quad \alpha = \frac{(c' n 2^n - l)(n-2)}{r_0 + l},$$

I_N be the number of solutions of the equation

$$N = a + x_1^c + x_2^c + \ldots + x_r^c,$$

where $x_1, x_2, \ldots, x_r$ are integers, then we have the formula (1), where

$$\gamma = \frac{\alpha}{n-2}.$$

It follows directly that every integer from a certain point onwards is the sum of $2(n^2 2^n - l)$ or less terms of the form $[x^c]$, where x is integral.

V. Steklov Physico-Mathematical Institute.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ФИЗИКА

Д. ИВАНЕНКО

СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ АТОМНЫХ ЯДЕР

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 3 X 1933)

На основании как теоретических рассуждений, так и эмпирических данных, в прошлом году была предложена модель ядра, состоящего только из протонов и нейтронов (1). Модель эта, приписывающая как протонам, так и нейтронам половинное значение спина и антисимметричную статистику, в некоторой степени устранила хорошо известные трудности, связанные с представлением о свободных электронах ядра, вроде так называемой „азотной катастрофы", и была впоследствии удачно применена при исследовании вопроса о стабильности ядра (см. рассуждения Гейзенберга, Гапона, Ланде и авторов, цитированных у Гапона, 2). Тем не менее, вопрос о структуре самих протонов и нейтронов еще не был разрешен. Целью данной статьи является указание некоторых новых соображений, относящихся к этой последней проблеме и возникших в связи с открытием позитронов.

Прежде всего мы несколько общее сформулируем основное предположение, говоря, что мы принимаем в ядрах наличие только лишь тяжелых частиц, но не позитронов, „neutrino" и т. д. Это является следствием тех же рассуждений, которые привели к модели ядра без электронов (напр., того факта, что собственная масса легких частиц должна была бы обладать тем же порядком величины, что и энергия внутриядерного взаимодействия и т. д.)

Теперь возникает вопрос об элементарности нейтрона. В качестве частицы, обладающей половинным спином и подчиняющейся статистике Ферми-Дирака (а оба эти предположения и притом именно только они соответствуют качественно всем эмпирическим данным), нейтрон может быть принят элементарным. Аргументы, приводимые Гейзенбергом (3) против элементарности нейтрона, до известной степени могут быть устранены следующим путем. В настоящее время известно, что рассеяние света ядрами теснейшим образом связано с появлением позитронов (4) и едва ли может быть объяснено с точки зрения рассеяния света электроном, заключенным в нейтроне. Что касается второго довода Гейзенберга, заключающегося в том что β-распад требует возможности расщепления нейтрона, то можно заметить что, во-первых, удаление частицы, весьма похожей на фотон, никоим образом не является доказательством существования этой частицы до ее рождения. Во-вторых, возможно указать несколько

черт β-распада, вытекающих из теории „дырок“ Дирака, где конечно, не имеется реальных электронов до их фактического появления (5) (наличие верхней границы спектра и непрерывность его).

Если таким путем вопрос об элементарности нейтронов, повидимому, до известной степени решен в положительном смысле, то открытие позитронов и недавнее определение Штерном[1] магнитного момента протона рассматривается некоторыми авторами (6), как веский довод в пользу сложности протона, который мыслился состоящим из нейтрона и позитрона.

Мы хотели бы указать, что представление о протоне, состоящем из нейтрона и позитрона, должно привести к тому выводу, что и нейтрон равен протону с электроном. Действительно, возможно направить на нейтрон пучек γ-лучей, обладающих энергией $h\nu \geqslant 2\ mc^2$, где m означает массу электрона или позитрона. В таком случае, как известно из недавних опытов (7), в результате такой реакции может появиться пара частиц, несущих заряды противоположных знаков (электрон и позитрон), (представим себе, например, нейтрон, находящимся в ядре, что не меняет рассуждения). Так как мы предположили, что протон способен расщепляться на нейтрон и позитрон, (т. е. „состоит“ из них) то мы теперь можем присоединить появившийся позитрон к нашему нейтрону, образовав таким путем протон. Таким образом, в качестве конечного результата взаимодействия фотона и нейтрона, получается протон и электрон, появившийся одновременно с позитроном. Таким образом мы можем сказать, что мы расщепили нейтрон на протон и электрон. Поэтому возможность расщепления одной из тяжелых частиц непосредственно приводит к возможности расщепления другой частицы. Приняв эту возможность, мы можем присоединить к протону последовательно электрон и позитрон и снова получить таким путем начальный протон. В виду того, что все протоны индентичны, мы можем заключить, что сумма энергий, связывающих нейтрон (χ_1) и протон (χ_2), должна равняться $2\,mc^2$.

Действительно, обозначив энергии знаками частиц, мы имеем:

$$\pi + \varepsilon_- = \omega + \chi_1;\ \pi + \varepsilon_- + \varepsilon_+ = \omega + \chi_1 + \varepsilon_+ = \pi + \gamma_1 + \chi_2,$$

отсюда

$$\chi_1 + \chi_2 = 2\,mc^2.$$

[1] Можно отметить, что полученное Штерном значение для магнитного момента протона: $\mu_\pi \sim \frac{3\mu_\varepsilon}{1850}$ довольно точно соответствует величине магнитного момента, для Li_7 вычисленной Паули и Гюттингером. Это наводит на мысль, что возможные моменты двух нейтронов во всяком случае компенсируются ($Li_7 = \alpha + \pi + 2$ нейтрона). Моменты того же порядка величины свойственны всем ядрам с нечетным Z и нечетным числом массы (один свободный протон, четное число свободных нейтронов по нашей модели). У ядер с четными Z имеются гораздо меньшие моменты (если таковые вообще имеются), чего можно ожидать и для бериллия.

Эти замечания возникли у нас во время обмена мнениями с С. Фришем и Е. Гапоном.

Из этого следует, что разность энергий связи не может превышать mc^2, и поэтому дефект массы нейтрона (или протона) не может превышать этого значения. В данное время мы не можем сказать, которая из этих частиц тяжелее, но мы видим, что абсолютная величина разности массы нейтрон-протон менее mc^2. Это значение лежит в пределах ошибок измерений дефекта массы методом Астона. Известный результат, полученный Чэдвиком, повидимому, подтверждает наш вывод, но данные полученные Кюри-Жолио (8) и Лоуренсом с сотрудниками, довольно явно этому противоречат.[1] Мы можем здесь подчеркнуть тот факт, что вовсе не предполагаем сложности тяжелых частиц, по крайней мере, в смысле волновой механики. Напротив, мы предпочитаем считать обе частицы различными квантовыми состояниями одной первичной частицы (может быть, в смысле Гейзенберга). Мы предположили, что понятие энергии связи имеет определенный смысл в рассмотренном выше процессе и что как χ_1, так и χ_2 не являются отрицательными величинами, т. е. что и протоны, и нейтроны стабильны.

Изложенные выше соображения были обсуждены с моим другом В. А. Амбарцумяном, которому я выражаю свою признательность.

Физико-технический институт Ленинград.

CONSTITUTIVE PARTS OF ATOMIC NUCLEI

By D. IVANENKO

(Communicated by S. Wawilow, Member of the Academy of Sciences, the 3. X. 1933)

From theoretical considerations as well as on the ground of empirical data the model of the nucleus consisting only of protons and neutrons was proposed in the past year (1). This model, ascribing to both protons and neutrons a spin value equal to one half and antisymmetrical statistics, has in some sense removed the well known difficulties connected with the notion of free nuclear electrons, such as the so-called „nitrogen catastrophe“, and has been further successfully applied to the problems of nuclear stability (cf. the considerations of Heisenberg, Gapon, Lande and the authors cited as example by Gapon, 2). But the question of the constitution of protons and neutrons themselves has not yet been settled. The aim of this note is to point out some new aspects of this latter problem in connection with the discovery of positrons.

First of all, we reformulate the basic assumption, which allows of the presence only of heavy particles in nuclei, but not of positrons, „neutrinos“

[1] Если приведенные выше рассуждения дают правильный порядок величины для массы нейтрона, то ядро Be_9 не может быть стабильным, состоя из двух алфа-частиц и одного нейтрона.

etc. This is the consequence of the same considerations which have led to advancing the nuclear model without electrons (e. g. the fact that the proper mass of light particles should be of the order of the interaction energy in nuclei etc.). The question now arises as to the elementary character of the neutrons. As a particle with a spin of one half which obeys the Fermi-Dirac statistics (both these assumptions, and only these, fit qualitatively all empirical data) the neutron can be taken as elementary. The Heisenberg arguments (3) against the elementarity of the neutron can be removed to some degree in the following way. We know at present that the scattering of light by nuclei is closely connected with the appearance of positrons (4) and can scarcely be explained from the point of view of an electron scattering the light included in the neutron. As to the second Heisenberg argument, that the β-disintegration requires the possibility of splitting the neutron, one can say: firstly, that the expulsion of a particle, which is very much similar to photon, is in no way a proof of the existence of this particle before birth. Secondly, one can give some non unreasonable features of β-disintegration with the help of Dirac's theory of holes, where no real electrons are of course present before birth (5) (the existence of the upper limit and the continuons character of the spectrum itself).

If in this way the question of the elementarity of neutrons seemed to be in some sense settled, the discovery of positrons and Stern's recent determination[1] of the protonic magnetic moment have been regarded by some authors (6) as a strong support for the complexity of the proton (which was supposed to consist of neutron and positron).

We wish to point out that the conception of the proton consisting of a neutron and a positron must lead to the conclusion that the neutron is equal to a proton and an electron. In fact we can direct on the neutron a beam of γ-rays of an energy $h\nu \geqslant 2\ mc^2$, where m is the mass of an electron or positron. Then, as is known from recent experiments (7), a pair of oppositely charged particles (electron and positron) can be born as a result of such a reaction (let us e. g. imagine the neutron in a nucleus where its presence does not alter the reasoning). Since we have assumed that the proton can be split into („consist") of a neutron and a positron we may now take the born positron and join it to our neutron and in such a way form a proton. Thus as a final result of the interaction of a proton

[1] We may point out that Stern's value of protonic magnetic moment $\mu_\pi \sim \frac{3}{1850}$ corresponds rather closely to the value of the magnetic moment of Li_7 as calculated by Pauli and Güttinger, which seems to suggest that the possible moments of two neutrons in any case are compensated ($Li_7 = \alpha + \pi + 2$ neutrons). Moments of the same order of magnitude are propertie all nuclei with odd Z and odd mass number (one free proton, even number of free neutrons on our model). Nuclei with even Z have much smaller moments if any, what we can also expect for Be. These remarks arose in a disscussion with S. Frisch and E. Gapon.

and a neutron we obtain a proton and an electron, which later was born simultaneously with the positron. Thus we may say that we have split the neutron into a proton and electron. Therefore the possibility of splitting one of the heavy particles leads immediately to the possibility of splitting another particle. Accordingly, we may join to a proton an electron and a positron successively and so again obtain the initial proton. Since all protons are identical we can conclude that the sum of the binding energies of neutron (χ_1) and proton (χ_2) must be equal to $2\ mc^2$. Indeed, denoting the energies by the symbols of particle

$$\pi + \varepsilon_- = \omega + \chi_1;\ \pi + \varepsilon_- + \varepsilon_+ = \omega + \chi_1 + \varepsilon_+ = \pi + \chi_1 + \chi_2,$$

we have hence

$$\chi_1 + \chi_2 = 2\ mc^2.$$

It follows that the difference of the binding energies cannot exceed mc^2 and therefore the mass defect ot the neutron (for the proton) cannot exceed this quantity. We cannot at present say which particle is heavier, but we see that the absolute value of the mass difference neutron-proton is smaller that mc^2. This lies within the limits of the mass defect measurements of Aston. The well known results obtained by Chadwick seem to confirm our conclusion, but the data of Curie-Joliot (7) and of Lawrence with his collaborators contradict it rather obviously.[1] We may emphasize here that we have not at all assumed the complexity of heavy particles, at least in the sense of wave mechanics. On the contrary we prefer to consider both particles as different quantum states of a single primary particle (perhaps in the sense of Heisenberg). We have assumed that the binding energy has a definite meaning in the processes dealt with above and that both χ_1 and χ_2 are non-negative quantities, i. e. that both protons and neutrons are stable. I was supported in these considerations by my friend V. Ambarzumian, to whom I am much indebted.

Physico-technical Institute, Leningrad.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATURE

1. Mott. Handbuch der Physik, Bd. **24**, 2-te Aufl.
2. Gapon. Ztschr. f. Physik, **84**, 509, 1933.
3. Heisenberg. Ztschr. f. Physik, **78**, 156, 1932.
4. Oppenheimer a. Plesset. Phys. Rev., **44**, 53, 1933.
5. Ambarzumian et Iwanenko. C. R. **190**, 582, 1930. — Sitte. Phys. Z. **34**, 627, 1932.
6. Elsasser. Nature, July, 1933.
7. I. Curie et F. Joliot. C. R. **197**, 237, 1933.

[1] If the above considerations give the right order of magnitude for the neutronic mass, then the Be_9 nucleus cannot be stable, in case it consists of two alpha particles and one neutron.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

М. РОМАНОВА и А. ФЕРХМИН

О СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЕ КРАСНОЙ ЛИНИИ КАДМИЯ (6438) ЖЕЛТО-ЗЕЛЕНОЙ (5649) и ЗЕЛЕНОЙ (5562) ЛИНИЙ КРИПТОНА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 16 IX 1933)

Выясняя вопрос о предельной длине, которую можно непосредственно измерить методом интерференции, мы поставили себе задачу исследовать, существует ли сверхтонкая структура в тех спектральных линиях, которые предложены в качестве эталонов длины волны (нормалей 1-го порядка). К таким линиям принадлежит, прежде всего, красная линия кадмия с длиной волны 6438, 4696 Å (сухой воздух 15°, 760 мм), которая в работах Майкельсона и Фабри-Перо-Бенуа была сравнена с длиной прототипа метра и является поэтому эталоном длины волны. Работы по измерению длин измерительных плиток в лаборатории Костерса в „Reichsanstalt" показали, что желто-зеленая линия криптона с длиной волны 5649, 5627 Å является более удобной для интерферометрических измерений, так как с ней удобнее работать и можно наблюдать интерференцию при большей разности хода, чем красная линия кадмия (1).

Наконец Перар, в своих последних работах по сравнению длин волн линий криптона с длиной волны красной линии кадмия, заметил, что для линии 5562 криптона получается лучшая точность совпадения результатов отдельных наблюдений, чем для линии 5649. Перар предлагает поэтому в случае необходимости замены красной линии кадмия другой линией, перейти не к желто-зеленой линии, которая предложена Костерсом (2), но к зеленой линии 5562.

Эти три линии мы исследовали с интерференционным эталоном Фабри и Перо. Методом катодного распыления были получены зеркала с коэффициентом отражения около 94% при 5% пропускания для зеленой линии ртути (5461 Å). Расстояние между плоскостями эталонов было различно. Главным образом мы пользовались эталонами в 2, 6.25 и 12.5 см.

Зеркальные поверхности были изготовлены весьма тщательно. Отступления от плоскости не превышали 0.01 длин волны. Мы имеем таким образом приборы весьма большой разрешающей силы при большой светосиле.

Полагая, что 2 линии будут разрешаться, если максимум одной линии падает на такое место, где интенсивность второй линии спадает до 0.4, мы получаем для разрешающей силы формулу:

$$\frac{\lambda}{d\lambda} = \frac{\pi d}{\lambda} \frac{\sqrt{r}}{0.6\,(1-r)}, \qquad (1)$$

где d — расстояние между поверхностями эталона и r — коэффициент отражения от зеркала (3).

Для эталона длиною в 2 см разрешающая сила будет равна 3 100 000 и для 12.5 см — 19 000 000.

Для интенсивности максимума по формуле:

$$J = J_0 \left(\frac{p}{1-r}\right)^2, \qquad (2)$$

где p — коэффициент пропускания зеркальной поверхности, мы имеем:

$$J = 0.7\, J_0. \qquad (3)$$

Чтобы использовать разрешающую силу эталонов необходимо было получить достаточно узкие линии испускания кадмия и криптона.

При работе с криптоном мы пользовались видоизмененной гейслеровской трубкой, которую можно было погружать в жидкий воздух. При работе с кадмием была взята трубка с полым катодом в той форме, которую ей придал Шюлер (4).

Линии кадмия, испускаемые трубкой Шюлера были значительно уже, чем линии, испускаемые трубкой Майкельсона. Замена воды жидким воздухом не дала нам дальнейшего сужения линий.

При подробном рассматривании полученных нами негативов можно было заметить, что все три линии имеют ряд составляющих весьма близко расположенных одна подле другой.

Сложность линий и очень малое расстояние между отдельными составляющими не дали нам возможности получить ясные и отчетливые снимки, по которым можно было бы с полной уверенностью установить число отдельных составляющих и их положение. Полученные микрофотограммы не противоречили результатам непосредственных измерений, но и не уничтожили сомнения в числе и положении составляющих.

Промеры наших снимков двумя наблюдателями при различной длине интерференционных эталонов дали нам согласные результаты. Возможно, однако, что число составляющих больше, чем приведено нами ниже.

Для линии криптона 5562 Å мы заметили 5 более интенсивных составляющих +0.0020 Å; +0.0040; 0; —0.0016 и —0.0033 и 4 слабых: +0.0060; +0.0075; —0.0060 и 0.0079 Å.

Для желто-зеленой линии криптона мы наблюдали 4 интенсивных составляющих: +0.0014; +0.0034; 0; —0.0020 и кроме того, слабые линии: +0.0068; +0.0092 и —0.0080. Наиболее многочисленные наблюдения были произведены нами над красной линией кадмия. Здесь было обнаружено 3 интенсивных составляющих: —0.0034; 0; +0.0035 и, кроме того, слабая широкая линия +0.0092 Å.

Наши измерения подтверждают некоторые указания, встречающиеся в литературе, относительно тонкого строения этих линий. Так, например, Греммер (5), исследуя тонкую структуру линий 5570 криптона указывает попутно, что линия 5562 также имет тонкую структуру. Нагаока наблюдая красную линию кадмия в трубке своей конструкции, которая давала очень тонкие линии, предполагает, что эта линия имеет сверхтонкую структуру (6).

Перар в трубке Ами при большом вакууме, а также в трубке Майкельсона при тех же условиях заметил раздвоение линии, причем расстояние между двумя составляющими было 0.013 Å (7).

Возможно, что наблюденная нами сложная структура связана с изотопическим смещением, так как криптон и кадмий имеют по 6 изотопов из них 4 более интенсивных и 2 слабых.

Приносим нашу глубокую благодарность за полученные ценные советы и указания А. А. Лебедеву.

Гос. Оптический институт. Ленинград.

STRUCTURE HYPERFINE DE LA RAIE ROUGE DU CADMIUM (6438) ET DES RAIES VERT-JAUNE (5649) ET VERTE (5562) DU KRYPTON

Par MARIE ROMANOVA et ALICE FERCHMIN

(*Présenté par S. Wawilow, de l'Académie, le 16. IX. 1933*)

Dans le but d'élucider la question de la plus grande longueur que l'on puisse mesurer directement par la méthode d'interférence, nous avons entrepris d'étudier si les raies spectrales qui ont été proposés comme étalons de longeur d'onde lumineuse ont une structure hyperfine. Ces raies sont représentées, en premier lieu, par la raie rouge du cadmium d'une longueur d'onde de 6438, 4696 UA (air sec, 15°, 760 mm); cette dernière a été comparée par Michelson, Fabry-Perot-Benoît, avec la longueur du mètre étalon et depuis est considérée comme un étalon de longueur d'onde. Les travaux relatifs aux mesures des longueurs d'étalons à bouts plans effectués au laboratoire de M. Kösters à la Reichsanstalt ont montré que la raie vert-jaune du krypton avec la longueur d'onde 5649, 5627 UA convenait mieux que la raie rouge du cadmium aux mesures interférentielles, car elle s'obtient plus facilement et permet d'observer l'interférence avec une différence de marche plus considérable (1).

Dans ses récents travaux où il compare les longueurs d'onde des raies du krypton à celles de la raie rouge du cadmium, M. Pérard (2) a observé que pour la raie verte du krypton (5562) on obtenait une précision meilleure que pour la raie vert-jaune (5649), ce qui le conduit à la conclusion que, s'il fallait remplacer la raie rouge du cadmium par une autre, la raie verte 5562 serait à préférer à la raie vert-jaune (5649) proposée par M. Kösters.

Nous avons étudié les trois raies en question au moyen de l'étalon interférentiel de Fabry-Perot. Utilisant la projection cathodique, nous avons obtenu une argenture dont le facteur de réflexion pour la raie verte du mercure (5461 UA) atteignait environ 94% et celui de transmission 5%. Les étalons utilisés avaient une longueur de 2, 6.25 et 12.5 cm.

Les surfaces des miroirs préparés avec grand soin ne s'écartaient du plan que de moins de 0.01 de longueur d'onde. Nous disposions ainsi d'appareils d'un très grand pouvoir séparateur à grande intensité lumineuse.

Admettant que deux raies soient résolues quand le maximum de l'une passe par un point de la seconde où l'intensité ne dépasse pas 0.4 de sa valeur maxima, nous avons pour le pouvoir séparateur la formule:

$$\frac{\lambda}{d\lambda} = \frac{\pi d}{\lambda} \frac{\sqrt{r}}{0.6\,(1-r)}, \qquad (1)$$

où d est la distance entre les surfaces de l'étalon, et r le facteur de réflexion du miroir.

Pour l'étalon de 2 cm de longueur, dont le facteur de réflexion atteint 0.94, le pouvoir séparateur est égal à 3 100 000 et pour celui de 12.5 cm à 19 000 000.

Pour l'intensité du maximum, appliquant la formule

$$J = J_0 \left(\frac{p}{1-r}\right)^2, \qquad (2)$$

où p est le facteur de transmission du miroir, on a

$$J = 0.70\, J_0. \qquad (3)$$

Pour utiliser ce pouvoir séparateur des étalons il fallait obtenir des raies d'émission suffisamment étroites.

Dans le cas du krypton on a utilisé un tube de Geissler légèrement modifié à l'effet de pouvoir être plongé dans l'air liquide. Dans le cas du cadmium on s'est servi d'un tube à cathode creuse sous la forme adoptée par M. Schüler (4). On faisait refroidir le tube de Schüler en le plongeant dans l'eau ou dans l'air liquide.

Les raies du cadmium émises par le tube de Schüler étaient sensiblement plus étroites que celles du tube ordinaire de Michelson, mais le remplacement de l'eau par l'air liquide n'a pas présenté l'avantage qu'on pouvait en attendre.

A l'examen minutieux des clichés obtenus on pouvait observer chez toutes les trois raies la présence de satellites très proches voisins.

La complexité des raies et la trop petite distance entre les satellites isolés n'ont point permis d'obtenir de clichés assez nets pour pouvoir établir en toute assurance le nombre des satellites isolés et leur position. Les microphotogrammes obtenus ne contredisent pas les résultats des mesures directes, mais ne lèvent guère les doutes quant au nombre et à la position des satellites.

Les mesures de nos clichés, effectuées par deux observateurs pour des étalons interférentiels de différentes longueurs ont donné des résultats concordants. Il est toutefois possible que le nombre des satellites soit supérieur à celui que nous donnons et que certaines raies présentent une complexité plus grande.

Nous avons observé pour la raie du krypton 5562 quatre satellites intenses: +0.0020 UA; +0.0040; —0.0016 et —0.0033 et quatre satellites faibles: +0.0060; +0.0075; —0.0060 et —0.0079 UA. Pour la raie vert-jaune du krypton nous avons observé trois satellites intenses: +0.0014; +0.0034 et —0.0020 et, de plus, trois faibles: +0.0068; +0.0092 et —0.0080 UA.

Les observations les plus nombreuses concernent la raie rouge du cadmium. Nous y avons observé deux satellites intenses: —0.0034 UA, +0.0035 UA et de plus une raie diffuse et faible +0.0092 UA.

Ces mesures confirment certaines indications que l'on rencontre dans la littérature au sujet de la structure hyperfine des raies observées. Ainsi, M. Gremmer (5), examinant la structure hyperfine de la raie 5570 du krypton, remarque que la raie 5562 a également une structure hyperfine.

Nagaoka (6), observant la raie rouge du cadmium dans son tube qui donnait des raies très fines, supposait à cette raie une structure hyperfine.

Dans le tube de Hamy à vide poussé et dans celui de Michelson dans des conditions pareilles Pérard a remarqué un dédoublement de la raie rouge. La distance entre les deux composantes était de 0.013 UA (7).

Il est possible que la structure hyperfine que nous avons observée soit due à un déplacement isotopique. On sait que le krypton et le cadmium ont 6 isotopes chaque, dont 4 plus intenses et 2 faibles.

Nous exprimons notre profonde gratitude à A. Lébédev, chef de laboratoire, dont les conseils et indications nous ont été précieux.

Institut d'Optique. Leningrad.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — OUVRAGES CITÉS

1. Weber. Phys. Ztschr., 1928, S. 237.
2. Pérard, C. R. 1932, p. 1633.
3. G. Hansen. Handbuch d. Phys. Optik (Gehrcke), 2, 1, S. 192.
4. Schüler. Ztschr. f. Phys., 59, 149, 1930.
5. Gremmer. Ztschr. f. Instrk, 1929, S. 172.
6. H. Nagaoka and V. Sugiura. Scient. Pap. Inst. Phys. and Chem. Res., Tokyo. 1929, № 10, p. 263.
7. Pérard. Rev. d'Optique, 1928, p. 1.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ХИМИЯ

Акад. Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ и Н. И. ШУЙКИН

О ГИДРИРОВАНИИ ФУРАНОВОГО ЯДРА ОСМИЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Попыток каталитического гидрирования фурана и его производных в парообразной фазе, как известно, насчитывается до сего времени сравнительно немного, причем ни одна из них не привела к положительному разрешению вопроса о гидрировании фуранового цикла.

Bourguignon (1) при проведении 50 г фурана над никелевым катализатором при 170° в продолжение 6 часов получил всего 6 г тетрагидрофурана в смеси с продуктами расщепления фуранового кольца — n-бутиловым спиртом (4 г) и предельными углеводородами; при этом 17 г фурана не подверглось изменению.

Несколько ранее его Padoa и Ponti (2) восстановлением фурфурола над никелем получили фуриловый спирт с примесью небольших количеств продуктов более глубокого восстановления. При попытке гидрировать фуриловый спирт далее (при 190°) они получили смесь, состоящую из сильвана, тетрагидросильвана, метилпропилкетона и вторичного амилового спирта.

Douris (3) при гидрировании над никелем этилфурилкарбинола при 175° получил вместе с этилтетрагидрофурилкарбинолом еще несколько продуктов: пропилоксибутадиен, пропилоксибутан и дипропилкетон.

Pringsheim и Noth (4) при гидрировании фурфурола по Sabatier получили смесь продуктов, кипевшую в широком интервале 10—81°. Из этой смеси были выделены фуран (главный по количеству продукт), — метилдигидрофуран и смесь его с сильваном. По мнению авторов образование фурана объясняется течением реакции в двух направлениях: восстановлении альдегидной группы до метильной и отщеплении боковой цепи с одновременным гидрированием продуктов расщепления. Следовательно при этой реакции образуется также и метан.

Из цитированных выше работ следует, что никелевый катализатор, по крайней мере в той форме, в какой он употреблялся указанными выше авторами, не пригоден для гидрирования фуранового цикла под обыкновенным давлением. Во всех описанных случаях он приводит к образованию довольно сложной смеси веществ, часть которых является продуктами расщепления или самого исходного материала, или продукта гидрирования его. Даже при гидрировании фурфурола в присутствии никеля под давлением водорода (80—100 атм.) в температурном интервале

144—180° (Komatsu и Matsumoto, 5) получается, все-таки, смесь продуктов различной степени восстановления, состоящая из фурилового, дигидрофурилового и тетрагидрофурилового алкоголей с преобладанием одного из них в зависимости от условий восстановления. При дальнейшем гидрировании фурилового и тетрагидрофурилового алкоголей при 300° получается смесь, состоящая из тетрагидрофурана, метилтетрагидрофурана и n-бутилового спирта.

Kaufmann и Adams (7) при восстановлении фурфурола в спиртовом растворе в присутствии окиси платины получили фуриловый спирт, а при дальнейшем гидрировании последнего — смесь, состоящую из тетрагидрофурилового спирта, пентандиола — [1.2] пентандиола — 1.5 и n-амилового спирта.

Медный катализатор, повидимому, фурановый цикл не гидрирует, что видно из французского патента 639756 (Société anonyme des Distilleries des Deux-Sèvres. В этом патенте указывается, что при гидрировании фурфурола (в пределах 80—220°) в присутствии восстановленной меди получаются фуриловый спирт и метилфуран.

В качестве объекта для опытов по гидрированию фуранового цикла мы взяли α-метилфуран (сильван), который удобен в том отношении, что по сравнению с фурфуролом является более простой формой, не содержащей кроме этиленных связей других, способных к восстановлению, функций; перед фураном ему надо отдать преимущество вследствие меньшей летучести и бóльшей доступности.

Первые наши опыты гидрирования сильвана в присутствии платины, осажденной как на угле, так и на асбесте, показали, что при 100° гидрирование почти не наблюдается, тогда как при 160° оно сопровождается весьма значительным расщеплением исходного продукта. Отсюда следует, что и здесь, помимо природы самого катализатора, на процесс гидрирования оказывает весьма существенное влияние температура. Такой вывод подтверждается фактом гидрирования фуранового цикла методом Paal'a, пользуясь которым Wienhaus и Sorge (8) гидрировали в присутствии хлористого палладия пирослизевую кислоту до тетрагидропирослизевой, а Wienhaus (9) в присутствии палладия, осажденного на животном угле, восстановил фуриловый спирт до тетрагидрофурилового. Следовательно, для успешного проведения процесса в парообразной фазе требуется найти катализатор, способный активно гидрировать фурановый цикл при температурах ниже 100°. Для этой цели мы воспользовались осмиевым катализатором, замечательные гидрирующие свойства которого изучены ранее одним из нас (10).

При проведении сильвана при 80—82° над восстановленным осмием, отложенном на асбесте, мы получили чистый тетрагидросильван без примесей, не отличающийся от препарата, полученного синтетически Lipp'ом (11). Гидрирование протекает гладко и при первой же операции — почти до конца.

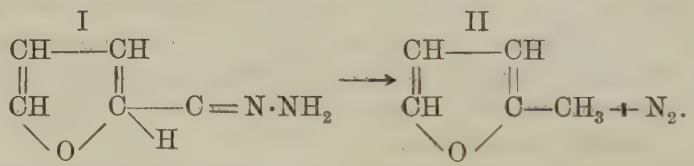
Таким образом, осмиевый катализатор, позволивший нам впервые гидрировать фурановый цикл в парообразной фазе, является пока единственным катализатором, пригодным для гидрогенизации этиленных связей в фурановом кольце без всяких осложнений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α-метилфуран (сильван) (12)

К 60 г 90-процентного гидразингидрата, находящегося в колбе, снабженной рогатым форштоссом с восходящим холодильником и охлаждаемой снаружи снегом, медленно прибавлялся из капельной воронки раствор 70 г свежеперегнанного фурфурола в абсолютном эфире (1:2). Реакция сопровождалась небольшим разогреванием.

Отделенный эфирный раствор гидразона фурфурола просушен хлористым кальцием. Полученный после отгонки эфира на водяной бане сырой гидразон (1) (около 75 г), представляющий собою густую жидкость соломенно-желтого цвета, прибавлялся по каплям к нагретому до 80° спиртовому раствору алкоголята натрия (9 г Na на 220 см^3 абсолютного этилового спирта). Первые капли гидразона вызвали появление красивого зеленого окрашивания раствора алкоголята, перешедшего затем в темно-бурое. Происходило энергичное разложение гидразона с выделением азота:



Образующийся сильван отгонялся с примесью паров спирта через холодильник в хорошо охлаждаемый приемник. Сильван отделен от спирта четырехкратным высаливанием насыщенным раствором поваренной соли и просушен оплавленным поташем. После повторной перегонки над натрием получено 45.5 г сильвана, представляющего собою бесцветную подвижную жидкость со „сладким" запахом, напоминающим запах хлороформа. Темп. кип. 63—64° (763 мм)

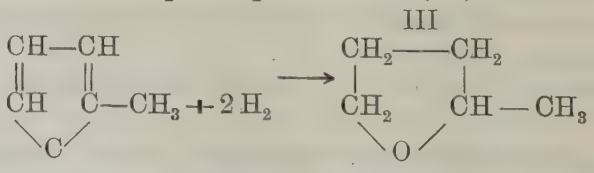
$$d\frac{20}{4}\,0.9130;\quad n_D^{20}\,1.4341.$$

Молек. рефр. C_5H_6O (2 ⌐)

Выч.	23.80
Найд.	23.41

При второй операции, проведенной в тех же условиях, из 70 г фурфурола получено 47 г сильвана.

Тетрагидросильван (III)



Свежеперегнанный сильван проведен над 25-процентным осмием на асбесте при 80—82° в сильном токе водорода со скоростью 4—5 капель

в минуту. Катализатор в количестве 3.5 г был расположен рыхлым слоем в 25 см длины в небольшой стеклянной трубке диаметром 8 мм, находящейся в небольшой электрической печи.

Весь поступающий водород поглощался полностью. Продукт реакции конденсировался в приемнике, помещенном в охладительную смесь. Полученный катализат показал $n_D^{22.6}$ 1.4088. После повторного проведения этого катализата в тех же условиях рефракция изменилась незначительно: $n_D^{21.5}$ 1.4067. Это показывает, что сильван уже при однократном проведении над осмием в наших условиях гидрируется почти сполна.

Полученный тетрагидросильван при повторной перегонке над натрием кипел 78.5—80° (746 мм). Это бесцветная, подвижная жидкость с резким „колющим“ запахом; при слабом вдыхании пары его дают ощущение горького вкуса.

$$n_D^{20}\ 1.4072;\ d\frac{20}{4}\ 0.8552.$$

Молек. рефр. $C_5H_{10}O$

Выч.	24.73
Найд.	24.78

Опыты гидрирования сильвана над платиновыми катализаторами.

Наши попытки гидрирования сильвана над платиновыми катализаторами оказались безуспешными.

I. При проведении свежеперегнанного сильвана (n_D^{20} 1.4341) в токе водорода над платиной на активном угле при 100° со скоростью 10 капель в минуту (слой катализатора 40 см длины в стеклянной трубке с диаметром 16 мм) катализат показал $n_D^{19.5}$ 1.4323. Следовательно, в этих условиях если гидрирование и имело место, то в весьма малой степени.

II. При проведении сильвана со скоростью 10—12 капель в минуту над активным 19-процентным катализатором, — Pt - на асбесте, — при 100° (рыхлый слой катализатора занимал 40 см длины в стеклянной трубке диаметром 16 мм) получен катализат с n_D^{18} 1.4304, что также указывает лишь на слабое течение процесса гидрогенизации.

III. Над этим катализатором (Pt - на асбесте) с той же скоростью сильван проводился несколько раз при 160° до получения катализата с постоянной рефракцией. Катализаты последовательно показали:

$$1\cdot n_D^{20}\ 1.4109 \quad 2\cdot n_D^{20}\ 1.3948 \quad 3\cdot n_D^{20}\ 1.3931 \quad 4\cdot n_D^{20}\ 1.3925.$$

Вполне аналогичные данные получены и при повторной операции. При перегонке последний катализат кипел в весьма широком интервале 40—115°. Полного исследования состава этого катализата мы не производили, однако нам удалось установить, что в полученной смеси содержатся: тетрагидрофуран, тетрагидросильван и вторичные — бутиловый и амиловый спирты.

Только осмий гидрирует сильван гладко и до конца. Гидрирование фурфурола под влиянием осмиевого катализатора нами изучается.

Лаборатория органической химии Московского университета.

ÜBER DIE KERNHYDRIERUNG DES FURANS MIT OSMIUM KATALYSATOR

N. ZELINSKY, Mitglied der Akademie, und N. ŠUJKIN

Zurzeit liegen relativ wenige Versuche vor, eine Hydrierung des Furans und seiner Derivate in der Dampfphase zu erzielen und soweit wir die derzeitige Literatur übersehen können, ist es bisher nicht gelungen, diese Frage in befriedigender Weise zu lösen.

Bei Verwendung von Ni-Katalysatoren, tritt meistens Aufsprengung des Furan-Ringsystems ein unter Bildung von Alkoholen und gesättigten Kohlenwasserstoffen. Nur zum geringsten Teil wird der Furankern hydriert. So konnte Bourguignon (1) aus Furan n-Butylalkohol neben gesättigten Kohlenwasserstoffen erhalten.

Ganz ähnlich verläuft die Hydrierung des Furfurols (2): es enstehen Gemische, die viel Furylalkohol enthalten. Bei der weiteren Hydrierung dieses Gemisches konnten neben Methylpropylketon und sec.-Amylalkohol noch geringe Mengen von Sylvan und Tetrahydrosylvan erhalten werden.

Aus Äthyl-furylcarbinol (3) wurden Propyl-oxy-butadien, Propyl-oxy-butan und Dipropylketon erhalten.

Die Hydrierung von substituierten Furanen kann unter Umständen zur Absprengung von Seitenketten führen. Pringsheim und Noth (4) erhielten bei der Hydrierung von Furfurol neben Sylvan und Methyldihydrofuran bedeutende Mengen Furan.

Selbst unter Druck (80—100 atm.) läst sich der Furankern in Gegenwart von Nickel nicht ohne Schwierigkeiten hydrieren. Komatsu und Matsumoto (5) erhielten unter diesen Bedingungen bei der Hydrierung von Furfurol Furylalkohol, Dihydro- und Tetrahydro-Furylalkohol. Bei energischer Weiterführung der Hydrierung ensteht ein Gemisch aus Tetrahydrofuran, Methyltetrahydrofuran und n-Butylalkohol.

Kupfer ist als Katalysator ungeeignet; Furfurol wird nur bis zu Furfurylalkohol und Methylfuran reduziert (6).

Kaufman und Adams (7) konnten Furfurol in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Pt-Oxyd bis zu Furylalkohol und schliesslich zu Tetrahydrofurylalkohol reduzieren, wobei letzterer von Pentandiol — (1.2), Pentandiol — (1.5) und Pentanol — (1) begleitet war.

Nach der Methode von Paal gelang es Wienhaus und Sorge (8) ganz einwandfrei Brenzschleimsäure zu Tetrahydrobrenzschleimsäure zu reduzieren. Ebenso konnte Wienhaus (9) mittels Pd auf Tierkohle Furylalkohol zu Tetrahydrofurylalkohol hydrieren. Unsere Vermutung, dass ein Katalysator, der noch unterhalb 100° genügend aktiv ist, zur Hydrierung von Furanderivaten verwendet werden soll, fand eine schöne Bestätigung.

Wir konnten zeigen, dass Pt unterhalb 100° nicht in der Lage ist die Hydrierung des α-Methylfurans (Sylvan) einzuleiten, während bei 160° Sylvan weitgehend, zum Teil unter Ringsprengung, verändert wird. Da der eine von uns schon früher zeigte, dass Osmium ein sehr guter Hydrierungskatalysator, insbesondere bei relativ niederen Temperaturen (unterhalb 100°) ist (10), stellten wir Versuche mit Osmium an. Bei Überleiten von Sylvan bei 80—82° über Osmium auf Asbest, erhielten wir ein Tetrahydrosylvan, dass sich von dem von Lipp (11) synthetisch dargestellten Präparat nicht unterscheidet.

Bereits nach einmaligem Überleiten des Sylvans über den Osmium-Katalysator, wird ersteres glatt und nahezu vollständig hydriert.

Osmium ist somit der einzige Katalysator, der es bisher gestattet ohne Schwierigkeiten und ohne den Furanring zu sprengen, Derivate desselben in der Dampfphase zu hydrieren.

Tetrahydrosylvan.

(siehe S. 62 III)

Sylvan wurde nach der Methode von Wolff (12) dargestellt; Ausbeute 47 g aus 70 g Furfurol; frisch destilliertes Sylvan (Sdp. 63—64° 76.3 mm; d_4^{20} 0.9130; n_D^{20} 1.4341; MD 23.80; ber. für C_5H_6O (2$\overline{=}$) 23.41) wurde mit einer Geschwindigkeit von 4—5 Tropfen in der Minute im Wasserstoffstrom bei 80—82° über 25%-iges Osmium-Asbest geleitet. Der Katalysator bildete eine lockere 25 cm lange Schicht in einer 8 mm-Glasröhre. Der gesamte hinzutretende Wasserstoff wurde sofort für die Hydrierung verbraucht. Das Hydrierungsprodukt wurde in eine eisgekühlte Vorlage gesammelt: n_D^{23}-1.4088. Nach wiederholtem Überleiten des Katalysates über Osmium veränderte sich der Brechungsindex sehr wenig: $n_D^{21,5}$ 1.4067. Somit ist das Sylvan bereits nach einmaliger Hydrierung in Tetrahydrosylvan übergeführt worden. Letzteres wurde über Natrium destilliert: Sdp. 78.5—80° (746); d_4^{20} 0.8552; n_D^{20} 1.4072; MD 24.73; ber. für $C_5H_{10}O$ 24.78.

Hydrierung des Sylvans in Gegenwart von Pt-Katalysatoren.

1. Beim Überleiten frisch destillierten Sylvans (n_D^{20} 1.4341) in Wasserstoffatmosphäre bei 100° über 20%-ig platinierte Aktivkohle (die Schicht des Katalysators betrug 40 cm Durchmesser der Glasröhre 16 mm) mit einer Geschwindigkeit von 10 Tropfen in der Minute, besass das Katalysat einen Brechungsindex von $n_D^{19,5} = 1.4323$. Demnach hat kaum eine Hydrierung stattgefunden.

2. Dasselbe Ausgangsmaterial wurde mit einer Geschwindigkeit von 10—12 Tropfen in der Minute über 19%-igen Pt-Asbest (40cm Katalysatorschicht bei 16 mm Röhrendurchmesser) bei 100° im Wasserstoffstrom geleitet. n_D^{18} des Katalysates 1.4304. Demnach ist auch in diesem Falle die Hydrierung unbedeutend gewesen.

3. Der Versuch wurde wie unter 1., jedoch bei 160° wiederholt. Im Ganzen wurde die Operation 4 mal wiederholt, wobei Katalysate mit folgenden Refraktionen erhalten wurden:

1. n_D^{20} 1.4109; 2. n_D^{20} 1.3946; 3. n_D^{20} 1.3931; 4. n_D^{20} 1.3925.

Das nach 4-maliger Hydrierung erhaltene Katalysat zeigte einen Siedebereich von 40—115°.

Wir haben die nähere Zusammensetzung dieses Gemisches nicht untersucht, jedoch feststellen können, dass darin Tetrahydrofuran, Tetrahydrosylvan, Butanol (2) und Pentanol — (2) enthalten sind.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR.

1. Bull. Soc. Belg. **22**, 39 (1908); 2. Padoa u. Ponti, Atti R. Accad. dei Lincei (5), **15**, 11, 610; C (1907) I, 570; 3. Douris, C. R. **157**, 722 (1913). 4. **Ber. 53**, 114 (1920). 5. Bull. Chem. Soc. Japan **5**, 241 (1930). 6. Franz. Patent No. 639756 (Soc. anonyme des Distilleries des Deux-Sèvres); C (1928), II, 1822. 7. Journ. Am. Soc. **45**, 3029 (1924). 8. **Ber. 46**, 1928 (1913). 9. **Ber. 53**, 1656 (1920). 10. Zelinsky u. Turowa-Pollak, **B. 62**, 2865 (1929). 11. **Ber. 22**, 2571 (1889). 12. **A. 394**, 101 (1912).

Laboratorium d. Organischen Chemie d. Universität. Moskau.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ХИМИЯ

А. А. ГРИНБЕРГ, А. Н. ФИЛИППОВ и И. И. ЯСВОНСКИЙ

О НАХОЖДЕНИИ ГАЛЛИЯ В СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ РИДДЕРА (АЛТАЙ)

(*Представлено академиком Н. С. Курнаковым 19 IX 1933*)

За последние годы в Европе и Америке был опубликован ряд исследований, затрагивающих вопрос о нахождении галлия в разнообразнейших рудах и минералах. В особенности должны быть отмечены работы V. M. Goldschmidt'a, а также Papisch'a. Эти исследования показали, что галлий является обычным спутником цинка (в сульфидных рудах) и аллюминия (в минералах самого различного типа). Совместное нахождение галлия и алюминия должно быть рассматриваемо как непосредственное следствие аналогии химических свойств обоих элементов (галлий — „эка-алюминий"). Что касается совместного нахождения галлия и цинка, то, в этом случае определяющим фактором является, по Goldschmidt'y близость кристаллических решеток ZnS и GaAs. К этому еще надо добавить, что значительная аналогия химических свойств Ga^{III}, Fe^{III} заставляла предполагать возможность нахождения галлия также в железных рудах. Исследования Goldscmidt'a и некоторых других авторов вполне подтвердили это предположение. Руды и минералы СССР до настоящего времени не исследовались на содержание галлия, несмотря на то, что самое существование этого элемента и его свойств были предсказаны в нашей стране Д. И. Менделеевым. В 1931 г. Платиновым институтом Академии Наук СССР была снаряжена экспедиция для исследования алтайских полиметаллических руд на содержание редких элементов. В экспедиции принимали участие О. Е. Звягинцев, В. В. Лебединский и А. А. Гринберг.

Основываясь на аналогии риддерских руд с американскими галлий содержащими рудами, А. А. Гринберг предложил специально исследовать риддерские руды на галлий.

С целью выяснить картину нахождения галлия и его распределения в процессе промышленной обработки с Риддерского комбината были взяты пробы следующих материалов: цинкового и свинцового концетратов, флотационных хвостов, электрического шламма, электролитического цинка (металла) раймовок и т. п.

Пробы исследовались как спектрографическим, так и химическим путем. Спектрографические измерения производились в Гос. Оптическом институте А. А. Филиповым и Н. А. Кременевским, химические операции велись А. А. Гринбергом и И. И. Ясвонским в Платиновом институте и в лаборатории аналитической химии I Медицинского института.

Часть проб подверглась только качественному спектроскопическому исследованию. В качестве источника света мы пользовались искрой то трансформатора между угольными электродами, в качестве спектрального аппарата — большим кварцевым спектрографом фирмы Schmidt и Haensch.

Так как в большинстве проб содержание галлия весьма невелико, оказалось целесообразным подвергать пробы предварительному химическому обогащению. Подобный комбинированный метод исследования в значительной мере повышает достоверность получаемых результатов.

В случае цинкового концентрата, флотационных хвостов и электролитического шламма обогащение велось следующим путем: навеска пробы (100—500 г) подвергалась в течение не менее 24 час. извлечению большим избытком пятинормальной соляной кислоты при температуре водяной бани. После отфильтрования нерастворившегося остатка фильтрат отрабатывался при кипячении са. 30% NaOH и вновь фильтровался. Полученная щелочная вытяжка шла на спектрографическое исследование. Полученные в нескольких отдельных операциях щелочные вытяжки дали вполне удовлетворительно сходящиеся результаты. В случае раймовки навеска вместо соляной кислоты извлекалась царской водкой. Раствор выпаривался досуха и обрабатывался едким натром, как указано выше.

Электролитический цинк извлекался HCl, остаток от извлечения растворялся в HNO_3 и исследовался спектроскопически. Количественное спектроскопическое исследование производилось по методу спектров сравнения.

Стандартные растворы приготовлялись из чистого металлического галлия и содержали те же примеси, что и исследуемые вытяжки.[1]

При получении спектрограмм особое внимание было обращено на соблюдение тождества оптических и электрических факторов.

Выяснилось, что в щелочном растворе чувствительность спектрально-аналитической реакции на галлий значительно выше, чем в солянокислом растворе.

Этим обстоятельством рекомендуется пользоваться в тех случаях когда дело идет об открытии малых количеств галлия.

Эффект усиления галлиевых линий под влиянием щелочи можно наблюдать также на примере дуговых угольных электродов: угли, которые будучи смочены HCl, совсем не обнаруживают линий галлия, или показывают только их следы, после смачивания NaOH обнаруживают вполне отчетливые линии этого элемента.

Мы элеминировали этот последний эффект путем замены угольных электродов металлическими.

Если количества галлия очень малы, то применение металлических электродов и щелочных растворов желательно и при качественном

[1] Препарат чистого галлия был получен нами от акад. А. Н. Фрумкина, за что мы и приносим ему искреннюю благодарность.

спектроскопическом исследовании. Результаты измерений сопоставлены в прилагаемой таблице.

	Содержание Ga в 1 кг.	Примечание
I. Цинковый концентрат . . . . (получен путем флотации)	5 мг (1 проба), 8 мг (2 проба) (средн. 7 мг)	
II. Флотационные хвосты	около 1 мг	
III. Раймовка	6 мг	
IV. Электролитический Zn	> 0.1 мг	
V. Перегнанный металлический Zn (кузцинк)	1 мг	
VI. Шламм из ванны при электролитическом получении Zn .	—	Присутствие Ga установлено качественно
VII. Перегнанный металлический Zn (Алагир, Кавказ) . . .	около 0.3 мг.	

Из этой таблицы видно, что наиболее богат галлием цинковый концентрат. Из этого факта можно сделать вывод, что основным носителем галлия в риддерском рудном комплексе является цинковая обманка. То обстоятельство, что в электролитическом цинке заключаются только следы галлия указывает на то, что весь содержащийся в цинковом концентрате галлий в процессе переработки скопляется в электролитической ванне. Ввиду этого, представляется интересным разработать метод, который позволил бы извлекать галлий из электролитических ванн. Соответствующие опыты уже поставлены в нашей лаборатории. В процессе сухой переработки цинкового концентрата (перегонка цинка) в перегнанный цинк переходит лишь небольшая часть галлия. Главная масса остается в уголь-содержащей раймовке.

Риддерский цинк более богат галлием, чем алагирский цинк.

Помимо спектрографических определений, нам удалось также химически выделить препараты галлия. Один из таких препаратов, загрязненный лишь следами Al, Ag и Cu был получен следующим путем: бралась уже упоминавшаяся выше щелочная вытяжка из цинкового концентрата и нейтрализовалась по метилроту. Затем добавлялось несколько капель NH_3 и раствор подвергался длительному кипячению вплоть до использования реакции на NH_3 в парах. Выделившиеся при этом гидроокиси растворялись в H_2SO_4 и отфильтровывались от небольшого нерастворимого осадка. К фильтрату добавлялся избыток $NaC_2H_3O_2$ и затем пропускался сероводород. Выделявшийся при этом галлий-содержащий сульфид растворялся в разбавленной HCl, и затем к раствору добавлялся купферрон. При прокаливании полученного под действием купферрона осадка получается Ga_2O_3.

Однако, это не вполне количественное выделение.

Нами был применен также другой метод выделения галлия, заключавшийся в том, что полученные, как указано выше, гидроокиси растворялись в HCl или H_2SO_4 и полученный раствор обрабатывался $K_2[Hg(SCN)_4]$ для удаления цинка ввиде соли $Zn[Hg(SCN)_4]$. Галлий при этом остается в растворе. Кислый раствор обрабатывался H_2S (для удаления ртути и тяжелых металлов), осадок отфильтровывался, а к галлий-содержащему фильтрату добавлялся $K_4[Fe(CN)_6]$.

Осажденный ферроцианид сушился и сплавлялся с $K_2S_2O_7$. Сплав расворялся в воде, обрабатывался концентрированным NaOH (для удаления железа), $Fe(OH)_3$ отфильтровывался, а фильтрат слабо подкислялся и обрабатывался купферроном. Полученный „купферронид“ прокаливался до Ga_2O_3. Полученная этим способом окись галлия заключала, как показало спектроскопическое исследование, небольшую примесь ванадия. Учитывая количество этой примеси, можно придти к заключению, что содержание галлия в цинковом концентрате, определенное химически, по порядку величины совпадает с результатом спектроскопического определения.

Дальнейшая разработка методики определения галлия ведется в настоящее время.

Платиновый институт Академии Наук СССР и Гос. Оптический институт.

ÜBER DAS VORKOMMEN DES GALLIUMS IN SULFIDISCHEN ERZEN VON RIDDER (ALTAI)

Von A. GRÜNBERG, A. FILIPPOV und I. JASVONSKIJ

(*Vorgelegt von N. Kurnakov, Mitglied der Akademie, d. 19. IX 1933*)

In den letzten Jahren erschienen in Europa und Amerika zahlreiche Veröffentlichungen, in welchen die Frage vom Vorkommen des Galliums in den verschiedenartigsten Mineralien und Erzen berührt wird. Besonders sind darunter die Arbeiten von V. M. Goldschmidt und Papisch zu erwähnen. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass das Gallium als ein Begleiter des Zinks (in sulfidischen Erzen) und des Aluminiums (in Mineralien von verschiedenem Typus) anzusehen ist.

Das Zusammenvorkommen von Gallium und Aluminium ist als eine unmittelbare Folge der chemischen Analogie beider Elemente zu betrachten (Gallium = „Ekaaluminium“). Das Zusammenvorkommen von Ga und Zn ist nach Goldschmidt auf die Verwandschaft der Kristallgitter von ZnS und GaAs zurückzuführen. Ausserdem lässt die grosse Analogie des chemischen Verhaltens von Ga^{III} und Fe^{III} ein Vorkommen von Gallium auch in Eisenerzen erwarten, was durch die Untersuchungen von Goldschmidt und anderen auch tatsächlich bestätigt wurde.

Die Erze und Mineralien der USSR wurden bisher auf Gallium noch nicht untersucht, obgleich es gerade D. I. Mendeleeff war, der überhaupt Existenz und Eigenschaften dieses Elementes vorausgesagt hat.

1931 wurde vom Platininstitut der Akademie der Wissenschaften der USSR eine Expedition zur Untersuchung der Altaischen Metallerze auf das Vorkommen seltener Elemente unternommen unter Beteiligung von O. Zviagincev, V. Lebedinskij und A. Grünberg. Dabei machte einer

von uns den Vorschlag, spezielle Untersuchungen der Ridder'schen Erze auf Gallium anzustellen, angesichts deren Analogie mit den amerikanischen galliumhaltigen Erzen.

Zur genaueren Einsicht in Vorkommen und Verteilung des Galliums im Laufe des Hüttenbetriebs wurden vom Ridder folgende Proben genommen: Zink- und Bleiflotationskonzentrate, Flotationsrückstände, elektrolytischer Schlamm, elektrolytisches Zinkmetall u. a. m.

Die Proben wurden sowohl auf spektrographischem, als auch auf chemischen Wege untersucht.

Die spektrographischen Messungen wurden im Optischen Institut von A. Filippov und N. Kremenevskij, die chemischen im Platininstitut und im Laboratorium für analytische Chemie des 1. Medizin. Instituts von A. Grünberg und I. Jasvonskij ausgeführt.

Ein Teil der Proben wurde nur qualitativ spektroskopisch untersucht. Als Lichtquelle wurde dabei ein mit Transformator betriebener Funke zwischen Kohlenelektroden, als Spektralapparat ein grosser Quarzspektrograph von Schmidt und Haensch benutzt.

Bei dem in der Mehrzahl der Proben sehr geringen Galliumgehalt musste vorher eine chemische Anreicherung stattfinden.

Es ist überhaupt zu bemerken, dass ein derartig kombinierter Weg hinsichtlich der Zuverlässigkeit der Resultate grosse Vorteile bietet.

Für Zinkkonzentrat, Flotationsrückstände und elektrolytischen Schlamm wurde die Anreicherung folgendermassen ausgeführt: die Einwage der Probe (100—500 g) wurde auf dem Wasserbade mit grossem Überschuss von ca. 5N HCl während mindestens 24 Stunden extrahiert. Nach Abfiltrieren wurde die Lösung unter anhaltendem Kochen mit ca. 30% NaOH behandelt und wiederum filtriert. Das neue Filtrat wurde der spektrographischen Untersuchung unterworfen. Aus verschiedenen Operationen wurden recht gut übereinstimmende Resultate gewonnen.

Im Falle der Zinkdestillationsrückstände wurde die Einwage statt Salzsäure mit Königswasser extrahiert, ins Trockne verdampft und wie oben mit NaOH behandelt.

Zinkmetall wurde mit HCl extrahiert, der nachbleibende Teil in HNO_3 gelöst und spektroskopisch untersucht.

Die quantitativen spektralanalytischen Untersuchungen wurden nach dem Verfahren der Vergleichsspektra ausgeführt.

Die Standardlösungen wurden aus reinem metallischen Gallium hergestellt und enthielten dieselben Beimengungen wie die zur Analyse gebrauchten Probelösungen.[1] Bei den Aufnahmen wurde stets für Wahrung der Identität der optischen und elektrischen Bedingungen Sorge getragen.

Der spektrale Nachweis von Gallium ist in Gegenwart von Alkalien bedeutend schärfer, als in salzsauren Lösungen. Deshalb ist es empfehlenswert, falls es sich um kleine Galliummengen handelt, mit alkalihaltigen Lösungen zu arbeiten. Die Verstärkung der Galliumlinien durch Alkalien ist auch am Beispiel der Bogenkohlen zu beobachten: Bogenkohlen, die mit HCl befeuchtet keine oder kaum merkliche Ga-Linien zeigen, bringen bei Benetzen mit NaOH deutlich ausgesprochene Linien dieses Elements zum Vorschein.

Diesem Umstande trugen wir Rechnung, indem wir meistens metallische Elektroden gebrauchten. Soweit die Galliummengen klein sind, ist diese Arbeitsweise auch für die qualitative Analyse zu empfehlen.

[1] Reines Gallium verdanken wir Prof. Dr. A. N. Frumkin.

	Ga-gehalt pro 1 kg	Bemerkungen
I. Zink-Konzentrat (gewonnen durch Flotation)	5 mg (1. Probe), 8 mg (2. Probe); Mittel = 7 mg	
II. Flotationsrückstände	ca. 1 1 mg	
III. Zinkdestillationsrückstände („Rajmovka")	6 mg	
IV. Elektrolytisches Zink-Metall	> 0.1 mg	
V. Destilliertes Zink-Metall („Kuszink")	1 mg	
VI. Schlamm, bei elektrolyt. Zn-Gewinnung	—	Ga qualitativ festgestellt
VII. Dest. Zink-Metall (Alagyr—Kaukasus)	ca. 0.3 mg	

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass von allen untersuchten Materialien das Zink-Konzentrat an Gallium am reichsten ist. Daraus kann man den Schluss ziehen, dass im Ridder'schen Erzkomplex das Ga vorwiegend in der Zinkblende enthalten ist.

Da im elektrolytischen Zinkmetall nur Spuren von Ga vorhanden sind, ist es klar, dass das im Zinkkonzentrat enthaltene Gallium sich im elektrolytischen Bade ansammelt. Deshalb ist es von Interesse eine Methode auszuarbeiten, die es gestattete, Ga aus diesen Bädern zu gewinnen. Derartige Versuche sind schon im Gange. Bei der Hüttengewinnung von Zink durch Destillation wird dem destillierten Zn nur ein geringer Teil Ga beigemengt, der grösste Teil bleibt in den kohlehaltigen Destillationsrückständen.

Ridderzink ist viel reicher an Ga als Alagyrzink. Ausser dem spektroskopischen Nachweis ist es auch gelungen Galliumpräparate zu isolieren. Ein solches Präparat, nur mit Spuren von Al, Ag, und Cu verunreinigt, wurde auf folgendem Wege erhalten: der bereits erwähnte alkalische Auszug aus dem Zn-Konzentrat wurde auf Methylrot neutralisiert, mit einigen Tropfen NH_3 versetzt und bis zum völligen Ausbleiben der NH_3-Reaktion in den Dämpfen gekocht.

Die ausgeschiedenen Hydroxyde wurden in H_2SO_4 gelöst, das Filtrat mit einem Überschuss von $NaC_2H_3O_2$ versetzt und mit H_2S behandelt. Das ausgeschiedene galliumhaltige Sulfid wurde in verdünnter HCl gelöst und mit Kupferron behandelt. Beim Glühen des durch Kupferron erhaltenen Niederschlags erhält man Ga_2O_3. Diese Ausscheidungsweise ist jedoch nicht vollauf quantitativ. Daneben wurde auch eine andere Methode angewandt, die darin bestand, dass die nach dem erwähntem Verfahren erhaltenen Hydroxyde in H_2SO_4 bzw. HCl gelöst wurden und deren Lösung zwecks Zinkabscheidung mit $K_2[Hg(SCN)_4]$ behandelt wurde. Zink wird dabei in Form von $Zn[Hg(SCN)_4]$ niedergeschlagen, Gallium bleibt in der Lösung. Die Lözung wurde mit H_2S behandelt, filtriert und mit $K_4[Fe(CN)_6]$ versetzt

Das ausgeschiedene Ferrozyanid wurde getrocknet, mit $K_2H_2O_7$ geschmolzen, in Wasser gelöst, mit konz. NaOH zwecks Abscheidung des $Fe(OH)_3$ versetzt, filtriert, schwach angesäuert, mit Kupferron gefällt und geglüht. Das so erhaltene Ga_2O_3 enthielt eine spektroskopisch nachweisbare Beimengung von Vanadin. Unter Berücksichtigung dieser Beimengung kann man konstatieren, dass der chemisch ermittelte Galliumgehalt des Zinkkonzentrats der Grössenordnung nach mit dem spektroskopisch ermittelten im Einklange steht. Die Methodik der Gallium-Auscheidung wird weiter ausgearbeitet.

Platin-Institut d. Akademie d. Wiss. USSR und Optisches Inst.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Акад. А. А. РИХТЕР, В. А. РАНЦАН и М. З. ПЕККЕР

К ВОПРОСУ О КОНТРОЛЕ „ЯРОВИЗАЦИИ"

Методы управления развитием растительных организмов, блестяще разработанные Т. Д. Лысенко и получившие в Союзе широкое практическое применение под названием „яровизации семенного материала", до сих пор не получили сколько-нибудь систематического освещения со стороны изучения „изменений, происходящих в клетках чуть тронувшегося в рост зародыша и передающихся вновь образующимся в ходе развития тканям".[1]

Помимо громадного теоретического интереса и значения распутывания всей сложности биохимических процессов, вызываемых яровизационным импульсом, крайне важно и с чисто практической точки зрения подойти к установке определенных, строго характерных для хода яровизации вех внутренних биохимических превращений.

Наличие их, давая базу для дальнейших шагов углубленного изучения биохимической динамики яровизационного процесса, с точки зрения практики представляет особую ценность, являясь простым и точным указателем законченности, если так можно выразиться, технологического процесса яровизации.

На эту сторону — выработку биологического контроля или внешних диагностических приемов, позволяющих отмечать смены внутреннего состояния яровизуемого семени и было прежде всего обращено внимание участников бригады, сформированной из научных работников Лаборатории биохимии и физиологии растений Академии Наук.

I. ЭНЗИМАТИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ[2]

На процессе яровизации пшеничного зерна был изучен ход динамики энзим амилазы и протеазы, с одной стороны, и пероксидазы и каталазы, с другой. Активность энзимов изучалась как на семенах, непосредственно взятых из яровизационной холодильной камеры, так и на проростках строго определенного возраста, полученных из этих семян, причем результаты в общем совпали.

Выяснилось, что гидролирующие энзимы — амилаза и протеаза резко отличаются своей динамикой от окислительных агентов: общий ход их, с начала яровизации до ее конца (40 дней у „Новокрымки") дает кар-

[1] Бюллетень яровизации, № 4, 1932 стр. 49. Одесса.

[2] Работа аспиранта т. Ранцан.

тину постепенного повышения энергии расщепления гидролизируемого материала, без выделения каких-либо резких точек перегиба и оптимума; в резком отличии от этого стоят энзимы каталаза и пероксидаза, кривые активности которых дают резкие максимумы, совпадающие для пероксидаза обоих озимых пшениц („Степнячки“ и „Новокрымки“) с 15-м, а затем, в меньшей выраженности, с 39-м днем яровизации, в случае же каталазы дающие опять-таки резкие максимумы на 25-й и 20-й дни. За достигнутыми максимумами следуют глубокие падения, снижающие активность до начальных пределов неразбуженного семени.

Крайне любопытно сопоставить эти соотношения с данными по динамике кислородного дыхания и концентрации водородных ионов.

II. ПОКАЗАТЕЛИ ДЫХАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА, КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ И ДЕФИЦИТА БУФЕРНОСТИ[1]

Обе озимых пшеницы дали близко совпадающие результаты, как по дыхательному процессу (измеряемому количеством выделенной углекислоты), так и по показателям буферности и концентрации водородных ионов.

Энергия дыхательного процесса резко возрастает вплоть до 15-го дня яровизации, достигая на этот день своего максимума и затем вновь спадает вплоть до последних дней. С пятнадцатым днем воздействия холода связаны далее для обоих пшениц и резко выраженные переломные точки двух других показателей — минимума концентрации водородных ионов и максимума дефицита буферности.

Таким образом с одним и тем же сроком яровизационного процесса оказываются связанными максимальные точки дыхательного процесса и активности пероксидазных показателей и наряду с ними и резкие смены внутриклеточной кислотности.

Все эти соотношения вскрывают крайне любопытные закономерности, связанные с вездействием холода на семена пшениц в условиях яровизации, но практическим задачам контроля служить едва ли могут.

III. АДСОРБЦИЯ КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ БЕЛКОВО-ЛИПОИДНЫМ КОМПЛЕКСОМ КЛЕТОК В СВЯЗИ С ЯРОВИЗАЦИЕЙ[2]

Исходя из представления, что глубокие изменения яровизационного материала, выливающиеся в характерные смены направленности развития (переход из стадии вегетативного в стадию репродуктивного роста), очевидно должны иметь свой отпечаток в состоянии белково-липоидного комплекса клеток и прежде всего в его дисперсности, представлялось крайне интересным поставить разведки в области способности клеток окрашиваться и удерживать эту окраску.

Наводящим явилось устное сообщение сотрудника Одесского института генетики и селекции т. Бассарской о более интенсивном отложении берлинской лазури в точке роста зародыша яровизованной пшеницы, сравнительно с контролем, при обработке их желтою солью и раствором железа.

Повторение метода т. Бассарской на новом материале дало полное подтверждение данным этого исследователя. Ориентировочные опыты с анилиновыми красками, как фуксин и метиленблау, дали также вполне

[1] Работа аспиранта т. Ранцан.

[2] Работа аспиранта т. Пеккер.

определенные результаты: яровизованный материал окрашивался интенсивнее контрольного, но и раскрашивался также значительно быстрее.

С теми же красящими веществами были проведены опыты по окрашиванию срезов зародышей семян пшеницы на разных стадиях яровизации, именно на 2-й, 8-й, 25-й, 35-й и 44-й дни. Выявилось, что окраска зародышей на первых трех сроках (2-й, 8-й и 25-й день) весьма мало отличалась от окраски контрольных, неяровизированных зародышей, последние же два срока (35-й и 44-й дни яровизации) дали крайне резкое отличие по интенсивности окраски и мало чем отличались от срезов вполне яровизованных семян, подвергшихся той же красочной обработке. Надо думать, что в этих пока еще ориентировочных опытах уже нащупывается твердая почва для установки баз контроля яровизационного технологического процесса.

В работах Гофмейстера, Спиро, Бете, Меллендорфа и др. мы имеем указания, что окрашиваемость желатины и других коллоидных сред, а также и сложных гистологических препаратов основными и кислыми красками зависит от концентрации водородных ионов и заряда субстрата. Недавняя работа Пишингера (1926 г.) расширила эти наблюдения и привела к возможности примерного определения изо-электрической точки тканей в исследуемом препарате.

Было крайне интересно воспользоваться методикой Пишингера для установления предполагаемых различий в физико-химическом состоянии белково-липоидных комплексов опытных растений.

Использована была краска толуидинблау в концентрации 1/600 молярной. Окраска проводилась в растворах с фосфатным буфером, с концентрациями Сн отвечающими Рн — 3.8, 4.5, 5.5, 8.3 и 9.2.

Объектом служили тронувшиеся в рост зародыши яровизованных и неяровизованных семян озимой пшеницы „Новокрымка", фиксированные в спирту.

Для срезов применялась заливка в парафин и микротом Майнота.

Сравнимость препаратов обеспечивалась одинаковой толщиной срезов и строго одинаковой продолжительностью обработки их как краской, так и промывающим и фиксирующим (молибдат) раствором.

Сравнительная серия срезов, окрашенная при различных Рн дала следующие, весьма характерные результаты: в наиболее кислом растворе (Рн 3.8) неяровизованный зародыш пшеницы совершенно не окрашивался, между тем как зародыш яровизованного растения окрасился интенсивно; по мере возрастания щелочности возрастала и интенсивность прокрашивания контрольного, неяровизированного материала, но даже при Рн—8.3 яровизованный зародыш красится все-таки интенсивнее. При дальнейшем увеличении щелочности (до Рн 9.2) картина, однако, резко меняется: неяровизированный зародыш красится в интенсивно синий свет, а яровизованный материал воспринимает краску уже сравнительно слабо.

Таким образом, явственно намечаются две зоны окрашивания одною и тою же краской, стоящие в зависимости от Рн окрашивающего раствора: семя неяровизованное дает минимум окрашивания в кислом отрезке, между тем как у яровизованных минимум этот падает на щелочной отрезок. Соотношения эти с полной несомненостью указывают на резкие различия в физико-химическом состоянии адсорбирующего краску комплекса в зависимости от предпосевной обработки. Работы продолжаются.

Лаборатория геохимии и физиологии растений Академии Наук СССР.

ON CONTROL OF „YAROVIZATION"

By A. A. RICHTER, Member of the Academy, V. RANCAN and M. PEKKER

The methods of controlling the development of vegetable organisms have been brilliantly elaborated by T. D. Lisenko and have found wide practical application in the USSR under the name of „yarovization of seed meterial", but have not as yet been systematically studied in respect of „the changes which occur in the cells of an embryo just beginning to grow and which are transmitted to the tissues formed in the course of its development" (Bulletin of „yarovization" № 4, 1932, p. 49, Odessa).

Apart from the immense theoretical interest and importance of unravelling the whole complexity of biochemical processes caused by the impulse of yarovization, it is extremely important from a purely practical point of view to set about establishing definite landmarks of the internal biochemical transformations, landmarks strictly characteristic of the process of yarovization.

Such landmarks would provide the basis for a further close study of the biochemical dynamics of the process of yarovization and would be of particular value from a practical point of view, being a simple and exact indication of the completeness, if it may be so called of the technological process of yarovization.

This side of the problem — the working out of a biological control or of external diagnostic methods of registering the changes in the internal state of the yarovized seed received before anything else the attention of the members of the brigade formed of scientific workers of the Laboratory of Biochemistry and Physiology of Plants of the Academy of Sciences.

1. ENZYMOTIC INDICES [1]

The process of yarovization of a wheat seed afforded material for studying the dynamics of the enzymes amylase and protease, on the one hand, and peroxidase and catalase, on the other. The activity of enzymes was studied on seeds taken directly from the yarovization refrigerator, as well as on the same seeds after a strictly fixed period of germination. The results coincided on the whole.

It became apparent that the hydrolyzing enzymes — amylase and protease differ widely by their dynamics from the oxidizing agents. Their general tendency, from the beginning of yarovization to its end (40 days for „Novokrimka"), shows a gradual rise in the splitting of the energy of the hydrolyzed material, without any well-defined points of inflexion and of optimum. In contradistinction to the above the curves of activity of the enzymes catalase and peroxidase give well-defined maxima coinciding for peroxidase of both winter wheats („Stepniachka" and „Novokrimka") with the 15th, and then, less detinitely, with the 39th day of yarovization. In the case of catalase the curves give well-defined maxima on the 25 th and the 20th days. Maxima are followed by considerable falls, which lower the activity of enzymes to the initial limits of an undeveloped seed.

[1] By aspirant Rancan.

It is extremely interesting to compare these relations with the data on the dynamics of the hydrogen respiration and the concentration of hydrogen ions.

2. THE INDICES OF THE RESPIRATORY PROCESS, THE CONCENTRATION OF HYDROGEN IONS, AND THE DEFICIENCY OF BUFFER CAPACITY [1]

Both winter wheats gave nearly identical results as regards the respiratory process (measured by the quantity of carbonic acid given off) as well as the indices of buffer capacity and the concentration of hydrogen ions.

The energy of the process of respiration grows markedly up to the 15th day of yarovization, reaches its maximum on that day, and then falls again. The 15th day of the influence of cold is also connected for both wheats with well-defined turning points of the two other indices — the minimum concentration of hydrogen ions and the maximum deficiency of buffer capacity.

Thus, the same stage of the process of yarovization appears to be connected with the maximum points of the respiratory process and the activity of the peroxidase indices, as well as with well marked changes in the intracellular acidity.

All these relations reveal very interesting regularities connected with the influence of cold upon wheat seeds during the process of yarovization, but can hardly serve the practical purpose of control.

3. ADSORPTION OF DYESTUFFS BY THE ALBUMINO-LIPOID COMPLEX OF CELLS IN CONNEXION WITH YAROVIZATION [2]

Owing to the assumption, that deep alterations of the yarovization material in the form of characteristic changes of the direction of the development (the transition from the stage of vegetative to the stage of reproductive growth) must affect the state of the albumino-lipoid complex of cells and first and foremost its dispersity, it seemed very interesting to investigate the capacity of the cells to take colour and keep it.

The procedure was suggested by an oral statement of com. Bassarskaya (scientific worker of the Odessa Institute of Genetics and Selection) about intenser deposition of Prussian blue at the point of growth of an embryo of yarovized wheat, when treated with potassium ferrocyanide and a solution of a ferric salt, as compared with the control material.

The repetition of Bassarskaya's method on new material fully corroborated the data of this investigator. Tentative experiments with aniline dyes, as fuchsine and methylene blue, also gave quite definite results: the yarovized material took colour more vigorously than the control matieral, but at the same time lost it considerably quicker too.

The same dye-stuffs were used for experiments with microscopic sections of wheat-seed embryos in different stages of yarovization, namely on the 2th, 8th, 25th, 35th, and 44th days. It was discovered that in the first three stages (the 2nd, 8th, and 25th days) the colouring of the embryos differed very little from that of the unyarovized control embryos, whereas the two last stages (the 35th and 44th days of yarovization) gave an extremely sharp difference in the intensity of colouring and the

[1] By aspirant Rancan.

[2] By aspirant Pekker.

sections differed little from those of the completely yarovized seeds subjected to the same treatment with dyestuffs. A firm ground for the establishment of the bases of controlling the technological process of yarovization is already felt in these, so far tentative, experiments.

In the works of Hofmeister, Spiro, Bette, Möllendorff and others we find statements to the effect that the capacity of gelatine and of other colloidal media, as well as of complex histological preparations, to be dyed by basic and acid dyes depends upon the concentration of hydrogenions and the charge of the substratum. Pischinger's recent work (1926) gave a wider scope to these observations and afforded the possibility of an approximate determination of the iso-electric point of the tissues under investigation.

It was extremely interesting to take advantage of Pischinger's methods in order to establish the conjectural differences in the physicochemical state of the albumino-lipoid complexes of the plants experimented on.

The dye toluidine blue with a concentration of $\frac{1}{600}$ moles was used. The dyeing was performed in solutions with a phosphate buffer, with concentration of Ph equal to 3.8, 4.5, 5.5, 8.3 and 9.2 respectivily.

Germinating embryos of yarovized and unyarovized seeds of the winter wheat „Novokrimka" were used as material for the experiments. The embryos were fixed with spirit.

The sections were made by means of Minote's microtome and included in paraffin.

The comparability of the sections was guaranteed by their equal thickness and the strictly equal duration of their treatment with the dye as well as with the washing and fixing (molybdate) solution.

The comparative series of sections dyed with different Ph gave the following very characteristic results: in the most acid solution (Ph — 3.8) the unyarovized embryo of wheat did not take colour at all, whereas the embryo of a yarovized plant took colour vigorously; the intensity of colouring of the unyarovized control material increased with the increase of alkalinity, but even with Ph equal to 8.3 the yarovized embryo still took colour more vigorously. However, with a further increase of alkalinity (up to Ph = 9.2) a well-marked change took place: the unyarovized embryo took an intensely blue colour, whereas the yarovized material took colour to a comparatively slight extent.

Thus, there appear to exist two zones of colouring with the same dye. These zones depend upon Ph of the colouring solution. The unyarovized seed gives the minimum of colouring in the acid zone, whereas in the yarovized seeds this minimum falls in the alkaline zone. These relations indicate with full certainty the existence of well-marked differences in the physicochemical state of a complex which adsorbs the dye, differences dependent upon the treatment of seeds before sowing.

The experiments are being continued.

Laboratory of Biochemistry
and Plant Physiology

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

В. А. НОВИКОВ, А. И. ГРЕЧУШНИКОВ, Я. П. БАРМЕНКОВ и А. К. НОСОВ

АССИМИЛЯЦИЯ И КАУЧУКООБРАЗОВАНИЕ У ТАУ-САГЫЗА

(Представлено акад. А. А. Рихтером 19 IX 1933)

Настоящая работа была проведена на зарослях дикорастущего тау-сагыза в восточной части гор Кара-тау на высоте 1600 м. Работа имела своей задачей исследование ассимиляционной деятельности тау-сагыза при различном сочетании метеорологических факторов, с одной стороны, а с другой, проследить изменения этого основного процесса в жизни растения и в создании практически учитываемого урожая, в разных фазах развития растения и в условиях изменения хода других физиологических процессов, в той или иной степени определяющих ассимиляцию. Из них мы затронули водный режим листьев и динамику устьичного аппарата.

Одновременно и в полной связи с этой основной задачей стояла другая: выяснить, в каком отношении к ассимиляции стоит процесс образования каучука, как этот процесс протекает в течение дня, в течение всего вегетационного периода, следовательно, в разные фазы развития растений при различном сочетании метеорологических факторов, а также и в условиях различного водного режима листвы.

Конечной целью постановки этих задач было выяснить условия наиболее благоприятные максимально высокому ходу ассимиляции, а следовательно созданию урожая, и, одновременно, образованию каучука.

Сопоставляя ход процессов ассимиляции, образования каучука, динамику устьичного аппарата, водный режим листвы в разных фазах развития тау-сагыза и при условиях различного сочетания метеорологических факторов во всех произведенных нами опытах можем сделать следующие выводы:

1. Ассимиляционный процесс у тау-сагыза во всех фазах развития (фаза вегетативного роста, фаза бутонизации, фаза цветения протекает довольно энергично. Он резко снижается с уменьшением интенсивности света, снижением температуры воздуха и содержания в листьях воды, показывая большую чувствительность тау-сагыза к этим факторам. Падение ассимиляции при снижении солнечного освещения усугубляется уменьшением отверстий устьиц.

2. Образование каучука тесно связано с ассимиляционной деятельностью. Максимумы образования каучука совпадают с максимумами ассимиляции. Образование каучука так же, как и ассимиляция резко падает

при снижении освещения, температуры воздуха (10° С и ниже) и содержания в листьях воды.

Главными факторами, способствующими энергичному ходу образования каучука, являются свет и температура. Во время туманов образование каучука совершенно не идет. Это указывает на особую роль прямых солнечных лучей в процессе образования каучука.

Максимальная температура воздуха в наших опытах доходила до 28° С, и она не являлась предельной в образовании каучука, так как процесс образования каучука в этом случае шел энергично.

Образование каучука хотя и связано с ассимиляцией, но каучук образуется не как первый продукт ассимиляции, а как продукт дальнейшего преобразования первичных продуктов ассимиляции углеводов. В редких случаях, как исключение, нам приходилось наблюдать некоторое образование каучука и в темноте. Каучук, образующийся в листьях, быстро отводится в стеблевые и корневые части растений.

Дневная продукция каучука на 100 г сухого вещества листьев при сочетании метеорологических факторов далеко еще не вполне благоприятных достигает 4 г с лишним. Эта величина не может считаться предельной и при наличии хорошего освещения, высокой температуры и содержания в листьях воды не ниже 77% значительно возрастет. Но и дневная продукция в 4 г даже при условии трехмесячного периода вегетации тау-сагыза в условиях зарослей гор Кара-тау в общей сумме выльется в значительный итог. Даже если в среднем дневную продукцию каучука на 100 г сухого вещества листьев принять не в 4 г, а только в 2 г, то и тогда средний по размерам куст с 2000 листьев, что даст сухого вещества листьев, около 100 г, образует за три месяца вегетации 180 г каучука. За несколько лет эта цифра возрастет до килограммов, чего в действительности нет. Это говорит, во-первых, за то, что образующийся каучук до коагуляции в значительной степени потребляется растением в ходе жизненных процессов, а, во-вторых, за то, что само образование каучука не определяет итогового накопления. Процессы образования каучука и его накопление — два различных, хотя и связанных, процесса. В то же время без энергичного хода образования каучука не может быть, конечно, и большего накопления. Каучук коагулированный в сгустки и тяжи трудно представить легко входящим в энзиматические реакции распада. Случай стойкости коагулированного каучука мы неоднократно наблюдали на диких зарослях тау-сагыза, где имелись кусты совершенно сгнившие, но тяжи каучука сохранились. Поэтому для работы селекции на каучуконосность, а также для целей разработки приемов повышения каучуконосности заслуживает особого интереса изучение факторов коагуляции диспергированного в растении каучука. При заготовлении растительного каучуконосного сырья и при его хранении должно быть исключено расходование некоагулированного каучука, его коагулированием.

3. Водоснабжение тау-сагыза в условиях зарослей гор Кара-тау до цветения происходит довольно хорошо. При резком напряжении метеорологических факторов в листьях тау-сагыза даже при большой значности отверстости устьиц содержание воды в течение дня изменяется слабо. При незначительном снижении напряженности метеорологических факторов потерянная листьями вода быстро восполняется.

Во время цветения водоснабжение ухудшается, что приводит к падению содержания в листьях воды вместе с этим к уменьшению образования каучука.

Дефицит влаги, даже 15.5, сам по себе не влияет снижающе на образование каучука. Но вызываемая им сильная транспирация обезвоживает листья и тем самым снижает образование каучука. Регулирование водоотдачи листьями у тау-сагыза в большей степени происходит внеустьичным порядком. Но при резких условиях устьица также принимают в этом участие. Наличие факторов внеустьичной регулировки отдачи воды говорит за устойчивость тау-сагыза к атмосферной засухе.

4. Следовательно по условиям максимально благоприятным максимально высокому ходу ассимиляции, а, следовательно, созданию урожая, и наиболее благоприятным образованию каучука, культура тау-сагыза, с целью получения большей массы с большим % содержанием каучука должна производится в районах Союза, характеризующихся большим числом ясных солнечных дней, высокой температурой, меньшим числом облачных дней с туманами, но в то же время, почвенная влажность должна быть оптимально высока (60% от полной влагоемкости), чтобы обеспечить содержание воды в листьях не ниже 77%.

Лаборатория биохимии и физиологии растений Академии Наук СССР.

THE PROCESS OF ASSIMILATION AND FORMATION OF CAOUCHOUC IN TAU-SAGIZ

By V. NOVIKOV, A. GREČUŠNIKOV, J. BARMENKOV and A. NOSOV

(Communicated by A. Richter, Member of the Academy of Sciences, the 19. IX. 1933)

The present work deals with the thickets of wildgrowing tau-sagiz in the western part of the Kara-tau mountains at the height of 1600 m. The object of the work was, on the one hand, — to investigate the assimilative activity of tau-sagiz in connexion with different combinations of meteorological factors and, on the other hand, to observe the changes of this main process in the life of the plant and in the creation of a practically calculable yield, in the different phases of the development of the plant and under the influence of changes of other physiological processes which to a greater or smaller extent determine the process of assimilation. Of these other processes we dealt with the water regimen of the foliage and the dynamics of the stomatic apparatus.

At the same time and fully connected with this principal object, there was another — to find out in what relation the process of the formation of caouchouc stands to assimilation, how the formation of caouchouc proceeds in the course of the day, in the course of the whole vegetative period, consequently — in different phases of the development of plants in connexion with different combinations of meteorological factors and also under the influence of different water regimens of the foliage.

The final object was to determine the conditions most favourable to the maximum assimilation and consequently to a vigorous growth and at the same time to the formation of caouchouc.

Examining the relations between the processes of assimilation, the formation of caouchouc, the dynamics of the stomatic apparatus, the water regimen of the foliage, in different phases of the development of tau-sagiz and in connexion with different combinations of meteorological factors in all our experiments, we have arrived at the following conclusions:

1. The assimilative process is rather vigorous in tau-sagiz in all the phases of its development (the phase of vegetative growth, the phase of budding, the phase of flowering). It drops abruptly with the decrease of the intensity of light, the drop of the temperature of air, and the decrease ot the water content in the foliage, showing the great sensitivity of tau-sagiz to these factors. The drop of assimilation with the decrease of the intensity of sunlight is increased by the diminution of the openings of the stomata.

2. The formation of caoutchouc is closely connected with the assimilative process. The maxima of the formation of caouchouc coincide with those of assimilation. The formation of caoutchouc as well as assimilation drops abruptly with the decrease of the intensity of light, the drop of the temperature of air (10° C and lower), and the decrease of the water content in the foliage.

The chief factors contributing to a vigorous formation of caouchouc are light and temperature. In misty weather the formation of caouchouc ceases altogether. This indicates the specific rôle of direct sunrays in the process of the formation of caouchouc.

The maximum temperature of air in our experiments reached up to 28° C. It was not the limit in the formation of caouchouc, since at this temperature the formation of caouchouc proceeded vigorously.

Although the formation of caouchouc is connected with assimilation, caouchouc does not form as a primary product of assimilation, but as a product of further transformation of the primary products of the assimilation of carbohydrates. Seldom, as an exception, we observed that caouchouc formed to some extent in the darkness also. Caouchouc formed in the leaves is quickly conveyed into the stem and the roots of the plant.

The daily yield of caouchouc for 100 g of the dry substance of the leaves with a far from quite favourable combination of meteorological factors reaches up to 4 g odd. This amount cannot be considered to be the limit. With good light, high temperature and water content in the leaves not lower than 77% it will rise considerably. But even a daily yield of 4 g with a three months period of vegetation in the thickets of the Karatau mountains will make a considerable total. Even if we estimate the daily yield of caouchouc for 100 g of the dry substance of the leaves not at 4 g, but only at 2 g on an average, an average-sized bush with 2000 leaves (it makes about 100 g of the dry substance of the leaves) will yield

120 g of caouchouc during the three months of vegetation. Estimated for a period of several years this figure will rise to kilograms. But that is not the case. It indicates that, in the first place, the caouchouc formed is consumed to a considerable extent by the plant in the course of vital processes before coagulation, and that, in the second place, the formation of caouchouc itself does not determine the total amount of accumulated caouchouc. The formation of caouchouc and its accumulation are two different, though connected, processes. At the same time, without a vigorous formation of caouchouc there can be, of course, no great accumulation. It is difficult to conceive of caouchouc coagulated into clots and strings as readily entering into enzymotic reaction of decomposition. We have more than once observed cases of stability of coagulated caouchouc in the thickets of wild growing tau-sagiz. There were there quite rotten bushes with strings of coagulated caouchouc still preserved. Therefore the study of the factors of coagulation of caouchouc dispersed in the plant is of particular importance for the selection of plants with greater yield of caouchouc and also for the purpose of working out methods of increasing the yield of caouchouc. In laying up supplies of vegetable rubberproducing raw material and in its storage the wasting of uncoagulated caouchouc must be precluded by means of coagulation.

3. The water supply of tau-sagiz in the thickets of the Kara-tau mountains before flowering is favourable enough. During strongly marked intensification of meteorological factors the water content in the leaves of tau-sagiz varies little in the course of the day, even with a great openness of the stomata. During a slight decrease of the intensity of meteorological factors the water lost by the leaves is quickly made up for.

During the period of flowering the water supply is not so good, which causes a drop of the water content in the leaves and simultaneously a decrease in the formation of caouchouc.

A deficiency of moisture by itself, even 15.5, does not cause a decrease in the formation of caouchouc. But the strong transpiration caused by it deprives the leaves of moisture and thereby reduces the formation of caouchouc. The regulation of the water discharge of the leaves in tau-sagiz takes places to a large extent without the participation of the stomata. But under stress the stomata also take part in it. The existence of factors of a non-stomatic water discharge regulation indicates the capacity of tau-sagiz to resist atmospheric drought.

4. Therefore, in accordance with the conditions most favourable to a maximum assimilation and, consequently, to a vigorous growth, and most favourable to the formation of caouchouc, tau-sagiz, for the purpose of obtaining a greater mass with a greater percentage of caouchouc, must be cultivated in those districts of the Union which are characterized by a great number of bright sunny days, high temperature, a small number of cloudy and misty days, but at the same time an optimum humidity of the soil (60% of the full moisture-absorbing capacity) in order to secure a water content in the leaves not lower than 77%.

Laboratory of Biochemistry
and Plant Physiology

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ЗООЛОГИЯ

А. Я. ТАРАНЕЦ

О НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ПРЕСНОВОДНЫХ РЫБАХ ИЗ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО КРАЯ

(Представлено академиком С. А. Зерновым 19 IX 1933)

Эта статья является кратким извлечением из более подробной работы по систематике и биологии пресноводных рыб северозападной части Японского моря, которая будет опубликована впоследствии. Пользуюсь случаем выразить глубокую благодарность проф. Л. С. Бергу, просмотревшему мою работу и давшему мне много ценных указаний.

1. *Salvelinus malma kraschenninnikovi*, subsp. nova. От типичной проходной мальмы из Охотского и Берингова морей отличается меньшим числом позвонков и пор в боковой линии. Позвонков 60—64 (64—68 у типичной мальмы). Пор 115—133 (132—140 у *S. malma malma*). Замещает типичную *S. malma* в южной части Охотского моря и в Японском море. Длина до 75 см.

2. *Salvelinus malma* infraspecies *kuznetzovi* nov. Жаберных лучей (11) 12; жаб. тычинок 18—25; пор в ll. 137—139; позвонков 62—66 (чаще 65). Рыло тупое, закругленное, в отличие от *S. malma* typ., у которой рыло несколько заостренное. Жировой нарост на челости и соответствующая ему вырезка на верхней у самцов развиты только в период нереста и значительно слабее чем у типичной мальмы. Эти изменения в строении челюстей заметны уже у не вполне созревших самцов *S. malma malma*. Парные плавники удлиняются в период нереста значительно более, чем у *S. m.* typ. Отличается также окраской и некоторыми соотношениями (см. ниже, обзор видов). Оз. Ушки в бассейне р. Камчатки.

3. *Salvelinus neiva* n. sp. *D* III—IV 9—11, *A* III 8—10, *P* 13—15. Жаберных лучей 11—12. Жаберных тычинок 11—15 + 16—19 (29—33). ll. 124—135. Позвонков 64—66. Пилорических придатков 39—49. Голова 19—22% длины тела (по Смитту), наибольшая высота тела 16.5—17.7 антевентральное расстояние 46—51. Хвостовой плавник сильно выемчат. Озера басс. р. Охоты. Длина до 55 см.

ОБЗОР ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ ВИДОВ Р. *SALVELINUS*

a¹. Жаберных тычинок на первой дуге 29—33. Хвостовой плавник сильно выемчат. Озера Охоты . . . . . *Salvelinus neiva* Taran.

a². Жаберных тычинок не более 25.

b¹. Жаберных тычинок 16—18. По бокам тела светлые пятна размером с диаметр глаза или более . . . . . *S. leucomaenis* (Pallas).

b¹. Жаберных тычинок 19—25. На теле мелкие красные или белые пятнышки, размером значительно менее глаза.

c¹. Позвонков (считая с уростилем) 62—68. Пор в боковой линии 132—140. Беринговo и сев. часть Охотского моря.

d.¹ Рыло несколько заостренное. Жировой бугор на нижней челюсти и вырезка на верхней развиты даже у не вполне зрелых самцов. Длина maxillare 6.1—7.2% длины тела по Смитту; длина *P* 40—51 расстояния *P*—*V*; длина *V* 40—54% расстояния *V*—*A* . . . . . *S. malma malma* (Walb).

d². Рыло тупое. Жировой бугор и вырезка на челюстях у самцов развиты слабо и только во время нереста. Длина maxillare 7—9%; длина *P* 50—54, длина *V* 54—70 . . . . . *S. malma kuznetzovi* Taranetz.

c^2. Позвонков 59—64, пор в бок. лин. 115—133. Японское и южная часть Охотского моря.
c^1. Речная форма. Жировой нарост и вырезка на челюстях у самцов обычно не образуются. Ширина maxillare 1.9—2.6% длины по Смитту. Длина *P* 52—72% расстояния *P*—*V* . . . . . *S. malma curilus* (Pallas).
e^1. Проходная форма. Жировой нарост и выемка у самцов развиты хорошо. Ширина maxillare 1.3—1.7%. Длина *P* 40—54% . . *S. malma kraschenninikovi* Taranetz.

4. *Cottus minutus volki* n. subsp. *D* VIII—IX, 18—20, *A* 13—14, *P* 13—15, *V* I 4. Жаберных тычинок на наружной стороне первой дуги 0 + 3—4 Пилорических придатков 3—4. Позвонков (с уростилем) 34. Зубы на неб. ных есть, ввиде узких полосок. Боковая линия доходит до основания *C*. Иногда прерывается под концом второго спинного, но 2 или 3 поры у основания *C* всегда присутствуют. Длина внутреннего луча *V* составляет 37—50% длины *V*. Близок к *C. minutus* Pallas (= *C. poecilopus* Heckel), но отличается наличием зубов на небных, более длинным внутренним лучем *V*, строением боковой линии и числом жаберных тычинок. Реки вост. склона Сихоте-алиня от р. Сучан до р. Такема (Такхома) Длина до 123 мм.

5. *Aboma lactipes* (Hilgendorf). Обнаружена в ряде рек бассейна зал. Петра Первого в совершенно пресной воде. Вид сильно изменчивый. *Aboma tsushimae* несомненно является синонимом этого вида.

6. *Chloea castanea* (O'Shaughnessy). Этот вид обычен в бассейне залива Петра Первого, в прибрежных местах несколько опресненных бухт и в устьях рек. Встречается часто и в совершенно пресной воде (Тумень-ула, оз. Хасан, Суйфун).

Род *Chloea* отличается от рода *Gymnogobius* строением слизистых каналов на голове. У *Gymnogobius* каждый слизистый канал состоит из 3 частей: одна над глазом, вторая у верхне-заднего края глаза и третья за глазом, над предкрышкой. У *Chloea* имеется только средняя (вторая) часть слизистого канала.

Зоологический Институт Академии Наук СССР.

ZOOLOGY

SOME NEW FRESH-WATER FISHES FROM FAR EAST OF USSR

By A. TARANEC

(Communicated by S. Zernov, Member of the Academy of Sciences)

The present note is an extract from a more detailed account on classification and biology of fresh-water fishes of the north-western part of Japan Sea, which will be published later. I express my thanks to Dr. L. S. Berg for many valuable suggestions.

1. *Salvelinus malma kraschenninikovi*, subsp. n. Differs from the typical *S. malma* in the number of verterbrae (60—64, with urostyle) (instead of 64—68 in *S. malma* typ.) and in the number of pores in l. l. (115—133 instead of 132—140). Replaces the typical *malma* in the southern part of Okhotsk Sea and in Japan Sea. Occurs in the western part of Japan Sea in comparatively large quantities southwards to Olga Bay, but some specimens were recorded from Peter I Bay. Length up to 750 mm.

2. *Salvelinus malma* infraspecies *kuznetzovi*, n. Branchiostegal rays (11)—12, gill rakers 18—25, pores in lateral line 137—139, vertebrae 62—66 (usually 65). Snout blunt, rounded. The adipous knob on the lower jaw and a corresponding cut in the upper are developed in males only in spawning period, being more feeble than in *S. malma* typ. During the spawning period

the pectoral and ventral fins in males are lengthening more notably than in typical *malma*. Differs from the typical form in some proportions. See also in the key of species. Ushki Lake, basin of the Kamchatka R.; occurs together with *S. malma* typ. Length up to 471 mm.

3. *Salvelinus neiva*, n. sp. *D* III—IV 9—11, *A* III 8—10, *P* 13—15, *V* I 8—(9?). Branchiostegals 11—12. Gill rakers on the first arch 11—15 + 16—19 (29—33). L. l. 124—135. Vertebrae 64—66. Pyloric caeca 39—49. Head 19—22% of length of body to middle caudal rays; greatest depth 16.5—17.7; distance from tip of snout to *V* 46—51. Caudal fin deeply emarginate. Some lakes in the basin of Okhota R. (Okhotsk Sea). Length up to 550 mm.

KEY TO THE PACIFIC SPECIES OF *SALVELINUS*[1]

a1. Gill rakers on first arch 29—33. Caudal fin deeply emarginate . . *S. neiva* Taranetz.
a2. Gill rakers not more than 25.
b1. Gill rakers 16—18. Sides of body with large white spots, as large as eye or larger . . . . . *S. laeucomaenis* (Pall.).
b2. Gill rakers 19—25. Sides of body with very small red spots . . . . . *S. malma*.
c1. Vertebrae (with urostyle) 62—68. Pores in l. l. 132—140. Bering Sea and northern part of Okhotsk Sea.
d1. Snout somewhat pointed. Adipous knob on lower jaw and correspoding cut on upper jaw developed even in not full-grown males. Lenght of maxillary 6.1—7.2% in body length to end of middle caudal rays; length of *P* 40—51% of distance from *P* to *V*; length of *V* 40—54% of distance *V*—*A* . . . . . *S. malma malma* (Walb.).
d2. Snout blunt. Adipous knob and cut on jaws of males present only in spawning period and feebly developed. Length of maxillary 7—9%; length of *P* 50—54; length of *V* 54—70% . . . . . *S. malma kuznetzovi* Taranetz.
c2. Vertebrae 59—64. Pores 115—133. Japan Sea and northern part of Okhotsk Sea.
e1. A landlocked form. Adipous knob and cut usually not developed. Width of maxillary 1.9—2.6% of length of body to end of middle caudal rays; lenght of *P* 52—72% of the distance from *P* to *V* . . . . . *S. malma curilus* (Pallas).
e2. An anadromous form. Adipous knob and cut in jaws of males good developed. Width of maxillary 1.3—1.7; length of *P* 40—54% . . *S. malma kraschenninikovi* Taranetz.

4. *Cottus minutus volki*, subsp. n. *D* VIII—IX, 18—20, *A* 13—14, *P* 13—15. Gill rakers on the outer side of the first arch 0 + 3—4, pyloric caeca 3—4. Vertebrae 34. Palatine teeth present, in narrow bands. Lateral line continued to the caudal fin, sometimes interrupted below the end of the second dorsal fin. Two or three pores at the base of caudal fin are always present. Length of the inner ray of *V* 37—50% of the length of fin. Allied to *Cottus minutus* Pallas (= *C. poecilopus* Haeckel) but differs in the presence of palatine teeth, in the structure of lateral line, and in number of gill rakers. Rivers of eastern slope of Sikhota-alin from Suchan R. (Peter the First Bay) to Takema or Takkhoma R. (45½—46° N). Length to 123 mm.

5. *Aboma lactipes* (Hilgendorf). Common in Peter the First Bay, entering rivers. A very variable species. *Aboma tsushimae* Iordan and Fawler is doubtless a synonym of this species.

6. *Chloea castanea* (O' Shaughnessy). In Peter the First Bay inhabits sandy bays and mouths of rivers. Occurs also in fresh water (Tumen-ula R., Khasan L., Suifun R. etc.). — The genus *Chloea* differs from *Gymnogobius* in the structure of mucous canals on the upper part of the head. In *Gymnogobius* each mucous canal consists of three parts: the first above the eye, the second near the upper and hinder margin of eye, and the third behind the eye (above the preopercle). In *Chloea* only the second (middle) part is present; the first and third parts of the mucous canal being replaced by rows of genipores.

---

[1] All proportions in this key are given for adult females.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ГЕОМОРФОЛОГИЯ

С. Ю. ГЕЛЛЕР и В. Н. КУНИН

О ПРОИСХОЖДЕНИИ ГРЯДОВЫХ ПЕСКОВ

(Представлено академиком А. А. Борисяком 19 IX 1933)

Среди современных континентальных песчаных пространств одной из наиболее распространенных форм являются неподвижные так наз. грядовые пески. Морфологический тип их давно вошел в литературу и мы опускаем поэтому подробное описание. Приводим здесь лишь те некоторые характерные их черты, отчетливое представление о которых возникло сравнительно недавно и которые позволяют, как нам думается, по иному, истолковать происхождение грядовых песков, чем это обычно принимается в соответствующей литературе (1, 2, 3, 4, 5, 6).

Необходимо подчеркнуть, во-первых, довольно прочно установленный факт, что песчаные гряды заключают в себе каменистый, глинистый, галечниковый, песчаный неперевеянный, т. е. не эоловый „скелет". Указания на наличие каменистого скелета у всех более или менее крупных песчаных образований Сахары весьма многочисленны у французских исследователей (Chudeau, Gautier, Tilho и др.). Недавно не эоловый (пески, глины, песчаники) скелет был установлен для грядовых песков Туркменских Каракумов. Важно, что эти наблюдения сделаны в самых разнообразных пунктах Туркменской пустыни (7, 8). При этом оказалось, что песчаный эоловый покров у гряд весьма малой мощности. Мы полагаем, что указанные факты следует распространить на все вообще грядовые пески и тогда совершенно естественным становится вывод о том, что скелет не эолового происхождения определяет в основном форму и направление гряд. Здесь уместно указать, что грядовый характер рельефа наблюдается отнюдь не только в областях распространения песчаных отложений. Этот тип рельефа неоднократно отмечался для районов лишенных песка. Например, некоторые районы восточной Прибалтики (9). Великолепно выражен грядовый характер для архипелага островов восточного побережья оз. Чад (10). Можно без труда увеличить количество подобных примеров, но этому препятствует недостаток места. Нам кажется, однако, что вывод ясен. Заключение, к которому привели нас фактические данные о каракумских грядовых песках (7, 8), следует распространить и на аналогичные образования в других странах. Оно заключается в том, что разбираемая нами форма ни в коем случае не является эоловой, вопреки наиболее распространенному сейчас мнению. Этот вывод подтверждается также и тем что наблюдаются резкие изменения ориентировки гряд на

весьма малых территориях, что не вяжется с хорошо выраженным на значительных пространствах однообразием ветрового режима.

Другая точка зрения на образование грядовых песков, выдвигавшаяся А. М. Коншиным в его работах, посвященных Каракумам, заключается в том, что песчаные гряды рассматриваются как реликты приморских дюн древнего Каспия, представляя следы отступания моря. Характер грядовых песков с их внутренним скелетом противоречит этой точке зрения, совершенно не отвечая представлениям, существующим о приморских дюнах. Кроме того отметим, что в Каракумах, сделан целый ряд находок пресноводной фауны, что также не вяжется с морской гипотезой.

Совсем недавно П. С. Макеевым (11) было выдвинуто предположение о тектоническом происхождении грядового рельефа Каракумов. Но фактических данных, обосновывающих эту точку зрения, в работе нет. Кроме того, грядовой рельеф широко распространен и вне пределов песчаных накоплений и нигде, в большом масштабе тектоника не явилась определяющим началом. Таким образом, мы приходим к выводу о невозможности объяснить происхождение грядовых песков ни эоловым или морским путем, ни тектоникой. Тем самым мы, как-будто, подошли как к единственно возможной причине происхождения грядовых песков — к деятельности текучих поверхностных вод. Это „доказательство от противного" может быть значительно усилено освещением зависимости, существующей между деятельностью поверхностных вод и расположением гряд в грядовом рельефе, для которого грядовые пески являются частным случаем.

Мы уже касались островов в оз. Чад. Остановимся на этом примере несколько подробнее. По всему восточному побережью озера на протяжении около 200 км протянулся целый архипелаг небольших островков. Этот архипелаг имеет форму сравнительно узкой полосы около 7—10 км, которая постепенно расширяясь к югу, переходит в островки древней дельты Бахр-эль-Газаля. Все северные островки представляют собой, повидимому, также дельтовые образования древнего речного потока, намечающие путь его отступания на юг и наиболее северные островки показывают северный предел деятельности Бахр-эль-Газаля — его наиболее северное устье. Островки сложены аллювием и строго ориентированы в направлении ССЗ — ЮЮВ. В северной части их разделяют воды Чада, на юге же эти воды заполняют рукава древней дельты Бахр-эль-Газаля, переходящие постепенно в мертвые рукава современной дельты. Если мы представим себе осушенным весь описываемый район, то получим типичнейший грядовый рельеф, связь которого с деятельностью речного потока — Бахр-эль-Газаля здесь несомненна.

Прекрасным примером, подтверждающим нашу точку зрения, является Египет. Здесь восточная его часть — правобережье Нила — расчленена во многих местах на гряды или увалы вытянутые в широтном направлении т. е. в направлении древних правых притоков Нила. Грядовый рельеф наблюдается и на левобережьи Нила, в той части Ливийской пустыни, которая несет следы древней его деятельности. Известно, что первоначально русло реки находилось значительно западнее современного (12). На пространстве ограниченном древним и современным Нилом, т. е. там, где протекала когда то деятельность громадной реки наблюдается великолепно выраженный характер грядового рельефа — грядовые пески. В противоположность грядам восточного Египта, в Ливийской пустыне они вытянуты почти в меридиональном направлении, т. е. параллельно современному и древнему руслам Нила.

Та же картина, что в Египте, наблюдается и в пустыне Тарр, где также отчетливо развиты грядовые пески и где на огромном пространстве, ими занятом, наблюдаются следы перемещения русла большой реки. Река эта — Инд, к востоку от которого, параллельно древним его руслам и современному течению, тянутся грядовые пески (1, 13).

Мы убеждены, что вышеизложенные факты, дают достаточное основание признать рельеф грядовых песков руководящей формой прежней деятельности поверхностных вод.

Если мы с этой точки зрения обратимся теперь к низменным Каракумам, для всей территории которых непосредственных доказательств деятельности поверхностных вод у нас немного, то не является ли возможным, опираясь на огромное распространение здесь грядовых песков, утверждать, что Каракумы являются древней ареной деятельности поверхностных потоков. Нам представляется, что утверждение это вполне законно, особенно если присоединить сюда и упомянутые уже на территории Каракумов находки пресноводной фауны. С этой точки зрения, главные здесь меридиональные гряды являются результатом деятельности древних копет-дагских рек и силей — в центральных Каракумах, и следами деятельности рр. Теджена, Мургаба и Аму-дарьи — в восточной части. Хуже выраженные широтные гряды есть остатки более древнего грядового рельефа созданного древней Аму-дарьей в ее „унгузской“ и „предунгузской“ стадии, когда поток проходил к Каспийскому морю по низменным Каракумам.

Подобное представление о грядовых песках позволяет с определенной точки зрения подходить к вопросу использование рельефа Каракумов для пропуска поверхностных вод, а также к пониманию грунтовых вод связанных с грядовым рельефом.

Геоморфологический институт Академии Наук СССР

GÉOMORPHOLOGIE

SUR L'ORIGINE DES CHAÎNES DE SABLE

Par S. HELLER et V. KUNIN

(Présenté par A. Borisiak, de l'Académie, le 19. IX. 1933)

Une forme du relief des plus communes sur les terrains sablonneux continentaux de notre époque est celle dite des chaînes de sable.[1] Leur type morphologiques étant parfaitement établi de longue date dans les ouvrages géographiques et géologiques, nous nous dispensons ici de toute description détaillée. Nous nous bornerons à en indiquer quelques traits caractéristiques, dont une notion claire n'a été acquise à la science que plus ou moins récemment et qui vont nous permettre, croyons nous, de donner

[1] Nous n'avons en vue ici que les chaînes de sable fixes que l'on désigne dans la littérature russe par le terme difficile à traduire de „Griadowye peski“ pour les distinguer des chaînes mouvantes connues sous le nom de „chaînes barkhaniques“.

de l'origine des chaînes de sable une explication toute différente de celle couramment reçue dans la littérature spéciale (1, 2, 3, 4, 5, 6).

En premier lieu il importe de faire ressortir ce fait aujourd'hui assez fermement établi que les chaînes de sable renferment un squelette (ou ossature) de roche, d'argile, de cailloutis ou de sable fluvial, c'est à dire un squelette non éolique. En effet, nombre d'explorateurs français (Chudeau, Gautier, Tilho etc.) s'accordent à signaler la présence de squelettes rocheux dans toutes les formations de sable du Sahara tant soit peu considérables.

Tout récemment un squelette non éolique (sables, argiles, grès) a été constaté pour les chaînes de sable des Karakoumes de Turcomanie. Il est à retenir que ces dernières observations ont été faites en des points des plus divers et fort distants du désert de Turcomanie (7, 8). Il s'est trouvé d'ailleurs que le couvert de sable éolique de ces chaînes a fort peu d'épaisseur. A notre avis, il y a lieu de reconnaître ces faits comme caractéristiques pour toutes les chaînes de sable en général, d'où la conclusion toute naturelle que c'est justement le squelette non éolique qui détermine dans l'essentiel la forme et la direction de ces chaînes.

Il convient de souligner à ce propos que ce caractère de disposition en chaîne du relief n'est aucunement limité aux regions de dépôts sablonneux, mais qu'il a été à plusieures reprises signalé dans des régions totalement dépourvues de sable. Telle, par exemple, la configuration de certaines régions des provinces bordant la partie sud-est de la mer Baltique (9) Le groupe d'îles longeant la rive est du lac de Tchad présente de même une disposition en chaîne admirablement prononcée (10). On pourrait aisément multiplier les exemples, mais nous y renonçons faute d'espace. Nous n'en sommes pas moins certains que les conclusions auxquelles nous sommes arrivés sur les chaines de sable des Karakoumes (7, 8), à savoir que la forme en question n'est nullement une forme éolique, doivent aussi bien être valables. Ce qui vient encore à l'appui de notre suggestion, c'est qu'on observe sur des territoires fort restreints des chaînes de sable d'orientation très variée, nonobstant l'uniformité du régime des vents qui se laisse constater avec évidence sur de grandes étendues.

Une autre conception a été soutenue par A. Konchine dans ses travaux sur les Karakoumes, selon laquelle les chaînes de sable seraient des restes de dunes littorales de l'ancienne mer Caspienne en retrait.

Or, la structure des chaînes de sable comprenant l'ossature envisagée plus haut ne cadre guère avec ce qui est actuellement connu sur les dunes littorales. En outre, on a trouvé dans les Karakoumes des fossiles de faune dulcaquicole, ce qui réfute également l'hypothèse des dunes littorales.

Tout récemment encore P. Makéïev (11) a émis la conjecture que le relief de disposition en chaîne des Karakoumes serait d'origine tectonique, dans apporter toutefois de données de fait à l'appui de son opinion.

De plus, comme nous l'avons déjà noté ci-dessus, le type de modelé offert par la disposition en chaînes, est fort répandu aussi hors des limites

des formations de sable et nulle part, cependant, sur d'aussi vastes espaces la tectonique ne s'en est trouvée être le facteur décisif. Il y a donc lieu de conclure qu'il est également impossible d'attribuer aux chaînes de sable une origine soit éolique ou marine, soit tectonique. C'est là en fin de compte ce qui nous amène à voir dans l'activité des eaux courantes l'unique cause admissible de la formation des chaînes de sable.

A titre de renfort pour cette démonstration „a contrario" on peut d'ailleurs mettre en évidence la relation directe entre l'activité des eaux superficielles et la disposition des chaînes d'un certain modelé, dont les chaînes de sable ne se trouvent être qu'une des formes spéciales.

Insistons un peu sur le bel exemple des îles du lac de Tchad.

Tout le long de la rive est de ce lac, sur un espace d'environ 200 km on voit s'étendre tout un archipel de petites îles. Ces îles sont disposées de façon à paraître former une langue de 7 à 10 km de largeur qui, tout en s'élargissant peu à peu vers le sud, va se confondre avec les îlots disséminés dans l'antique delta du Bahr-el-Ghazal. Les îlots septentrionaux se trouvent aussi, de toute évidence, être formés par l'ancien fleuve dans son delta et indiquent le tracé du retrait de ce cours d'eau vers le sud, en sorte que les îlots de l'extrême nord marquent l'emplacement de l'embouchure la plus avancée de ce fleuve. Ces îlots sont donc constitués de dépôts alluviaux et sont tous disposés dans la même direction, à savoir du NNO au SSE. Au nord ils sont départagés par les eaux du Tchad, tandis qu'au sud ces eaux vont remplir les bras de l'ancien delta du Bahr-el-Ghazal, prolongés par les bras demeurés à sec du delta actuel. Or, si l'on voulait se représenter toute la région à l'état desséché, on aurait sous les yeux un relief de chaînes fort typique; il serait, d'ailleurs, hors de doute que le relief y est déterminé par l'action du Bahr-el-Ghazal, c. à d. d'une eau courante.

C'est l'Egypte qui nous fournit ensuite un excellent exemple pour étayer notre point de vue. Toute la partie orientale du pays, c. à d. toute la rive droite du Nil, est en plusieurs régions divisée en chaînes, qui s'étendent dans le sens latitudinal, c. à d. parallèlement aux anciens affluents de droite du Nil. Un semblable relief en chaînes peut être observé de même sur la rive gauche du Nil et notamment dans la partie du désert de Libye qui garde des vestiges de l'ancienne activité de ce fleuve. On sait bien que le lit primordial de ce dernier passait à une distance très considérable de son lit actuel. Sur le terrain que limite d'un côté le lit ancien et de l'autre le Nil d'aujourd'hui (12), c'est-à dire dans la région ayant servi jadis d'arène à l'activité de cet immense fleuve, on peut voir de nos jours un relief à disposition en chaînes accuse avec une netteté admirable, en particulier des chaînes de sable. Contrairement aux chaînes de l'est de l'Egypte, les chaînes du désert de Libye s'allongent dans une direction à peu près méridionale, c'est-à-dire parallèlement aux lits anciens et actuel du Nil.

Un tableau fort ressemblant à celui de l'Egypte s'offre à nos regards dans un autre désert où les chaînes de sable ont atteint un développement aussi prononcé et où l'on peut observer sur un territoire tout aussi vaste des traces de déplacement du lit d'un grand fleuve. Ce fleuve est l'Indus, à l'est duquel, dans le desert de Tarr, des chaînes de sable s'étendent parallèlement à ses lits anciens et à son cours actuel (1, 13).

Les faits sus-mentionnés peuvent donc être considérés, somme toute, comme des raisons suffisantes pour fonder notre conception du relief en chaînes de sable comme d'une forme déterminée par l'activité ancienne des eaux courantes.

Si, après avoir adopté ce point de vue, nous reportons notre attention derechef sur les Karakoumes basses, nous serons obligés de reconnaître la parcimonie des faits dont nous puissions tirer témoignage direct de l'activité des eaux superficielles sur toute l'étendue de cette région. Or, dans ce cas la question suivante s'impose tout naturellement: ne pourrait-on pas à bon droit, en présence du nombre immense de chaînes de sable qu'on trouve dans cette contrée, voir dans les Karakoumes une arène

ancienne de l'activité primordiale de courants d'eau superficiels? Nous nous plaisons à croire que pareille suggestion serait tout à fait acceptable, surtout si l'on veut bien se rappeler les fossiles du dulcaquicole.

Considérées sous ce point de vue, les chaînes de sable à direction méridionale qui prédominent dans cette région, résulteraient de l'activité des rivières et des sels anciens du Kopet-dagh dans les Karakoumes Centrales et de celle des fleuves Tedgene, Mourghab et Amou-daria — à l'est. Quant aux chaînes à direction latitudinale, qui y sont moins développées, ce seraient les vestiges d'un relief à chaînes d'origine moins récente et formé par l'Amou-daria ancien lors de ses périodes d'„Oungouz" et de „pré-Oungouz", pendant lesquelles ce cours d'eau traversait les Karakoumes basses pour aller se jeter dans la Caspienne.

Notre conception de l'origine des chaînes de sable nous permet aussi d'aborder sous un biais déterminé le problème de la mise à profit projetée du relief des Karakoumes pour l'écoulement des eaux superficielles, — problème dont l'historique remonte déjà assez loin et dont la grande portée pratique est indéniable. Cette conception nous autorise de même à présenter dans un jour nouveau le problème des eaux souterraines dans la mesure du rapport pouvant lier celles-ci au modelé à disposition en chaînes.

Institut Géomorphologique de l'Académie des Sciences.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — OUVRAGES CITÉS

1. Oldham R. D. A Manual of the Geology of India. 2d ed. Calcutta. 1893, p. 445—458.
2. Vaughan Cornish. On the formation of Sand-Dunes. Geograph. Journ. vol. IX. 1897.
3. Chudeau R. Etudes sur les dunes sahariennes. Ann. de Géogr. 1920. № 161.
4. Hume W. F. Geology of Egypt, vol. I. Cairo, chapt. III, 1925.
5. Скворцов Ю. А. Центральные Каракумы. Физико-географический и почвенный очерк. Труды Средне-Азиатск. Гос. унив. Серия: География. Вып. 4. 1929.
— Skvorcov, I. A. Les Karakoumes Centraux. Aperçu physico-géographique et pédologique. Travaux de l'Université d'Etat d'Asie Centrale. Série Géographique, fasc. 4, 1929 (en russe).
6. Aufrère L. Le cycle morphologique des dunes. Ann. de Géogr. 1931. № 226.
7. Кунин В. Н. и М. П. Петров. Материалы по геологии и морфологии района ст. Байрам-Али-Репетек Ср.-Аз. ж. д. Исследования подземных вод СССР. Изд. Гос. Гидр. инст., т. I. 1931.
— Kunin, V. N. et Petrov, M. P. Contributions à l'étude de la géologie et de la morphologie de la région environnant la station de Bairam-ali-Repetek du Chemin de fer d'Asie Centrale. Etude des eaux souterraines de l'URSS. Ed. de l'Inst. Hydrol. L. 1931 (en russe).
8. С. Ю. Геллер. К. морфологии некоторых песчаных образований Закаспийских Каракумов. Из. Гос. Геогр. общ., в. 4—5, 1932.
— Heller, S. J. Sur la morphologie de quelques formations de sable des Karakoums, Transcaspiens. Bull. Soc. Geogr., vol. 64, f. 4-5, 1932 (en russe).
9. Hausen H. Über die Entwicklung der Oberflächenformen in den Russischen Ostseeländern und angrenzenden Gouvernements in der Quartärzeit. Fennia, 34. № 8. 1913.
10. Destenave. Exploration des îles du Tchad. La Géographie. VII. 1903. См. карту.
11. Макеев П. С. Очерк рельефа северо-восточных Каракумов. Труды Совета по изучению производительных сил. Серия Туркменская, вып. 3, Изд. Академии Наук СССР, 1932.
— Makejev, P. S. Aperçu du relief de la région NE des Karakoumes. Travaux du Conseil pour l'étude des ressources naturelles de l'URSS. Série de la Turcomanie fasc. 3, Ed. de l'Acad. d. Sc. de l'URSS, 1932 (en russe).
12. Fourtau R. Le bassin Nilotique. Ann. de Géogr. 1919. № 155.
13. Prölss A. M. Der Indus. Dresdner Geographische Studien. H. I, 1931.

Цена 1 руб. 50 коп.

ПЕРВАЯ ВСЕСОЮЗНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

СОЗЫВАЕМАЯ ХИМИЧЕСКОЙ АССОЦИАЦИЕЙ АКАДЕМИИ НАУК СССР и НИС НАРКОМТЯЖПРОМА

На конференции состоится ряд докладов по вопросам методики физико-химического анализа, вопросам соляных равновесий и металлографии.

В конференции примут участие кроме работников Академии Наук СССР научные работники из Москвы, Ленинграда, Харькова, Томска и Новосибирска, в том числе:

Акад. **Н. С. Курнаков.** Топология равновесной химической диаграммы. **А. Б. Млодзеевский.** О применении топологии в анализе диаграмм плавкости. **И. И. Черняев.** Топология молекулы. Акад. **В. А. Кистяковский.** К методам физико-химического анализа. **П. А. Ребиндер.** Методы физико-химического анализа, основанные на изучении поверхностных явлений. **В. А. Лодочников.** Петрология и физико-химический анализ. **Н. И. Степанов.** Обзор исследований легких металлов и система магний-кадмий. **Б. Н. Делоне.** Теория однозначной установки кристаллов.

Открытие конференции 24 октября в 3 часа дня в Малом Конференц-зале Академии Наук (Ленинград, Университетская наб., 5).

Оргкомитет конференции: В. О., Волховской пер., д. 1, тел. 5-68-06.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

Б. Н. СЕГАЛ

ОБЩАЯ ТЕОРЕМА, ВЫРАЖАЮЩАЯ НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА АРИФМЕТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 9 X 1933)

В одной из предыдущих наших работ („Применение теоремы о сумме дробных долей функции к решению одной аддитивной задачи", ДАН, новая серия, № 1, стр. 5) мы имели случай убедиться в том, что на ряду с задачей об отыскании асимптотического выражения для суммы дробных долей арифметической функции в заданном интервале, впервые решенной в общем виде акад. И. М. Виноградовым (Изв. Акад. Наук, 1917, XI), не лишен также интереса вопрос об отыскании отдельных значений арифметической функции, мало отличающихся от целого числа. В связи с этим мы предполагаем здесь привести одно общее предложение, которое может служить источником получения ряда частных результатов теории чисел. Метод доказательства этого предложения близок к арифметическому методу, изложенному И. М. Виноградовым в упомянутой выше его работе, причем для рассматриваемой функции и здесь предполагается лишь, что вторая производная подчинена одному общему условию.

Теорема. Пусть имеем реальную функцию

$$y = f(x), \tag{1}$$

удовлетворяющую в интервале

$$\xi - \sqrt{\frac{8Al}{a}} \leqq x \leqq \xi + \sqrt{\frac{8Al}{a}} \tag{2}$$

условию

$$\frac{1}{A} \leqq f''(x) \leqq \frac{K}{A}, \tag{3}$$

где l целое число* и

$$A \geqq K \geqq 1.$$

Если при этом

$$f'(\xi) = \frac{b}{a},$$

где

$$(a, b) = 1, \quad 0 < a \leqq \sqrt[3]{2Al},$$

* Для приложений имеет смысл брать лишь значения l, удовлетворяющие условию $al < CA^{\frac{1}{3}}$, где C постоянное.

то в интервале (2) имеется по меньшей мере l значений $x_1, x_2, \ldots, x_l$ таких, что

$$\{f(x_i)\} < K\sqrt{\frac{8al}{A}}. \quad i = 1, 2, \ldots, l \tag{4}$$

Доказательство. Пусть c наименьшее целое, при котором прямая

$$y = \frac{bx + c}{a}$$

пересекается с кривой (1) или касается ее и пусть ξ_i — наибольшая** из абсцисс точек пересечения прямой

$$y = \frac{lx + c + i - 1}{a}, \quad i = 1, 2, \ldots, l \tag{5}$$

с кривой (1).

На прямой (5) абсциссы двух соседних целых точек разнятся на a. Пусть x_i наименьшая из таких абсцисс $\geqq \xi_i$. Тогда

$$0 \leqq x_i - \xi_i < a.$$

По условию (3) имеем

$$f(\xi_i) - f(\xi) - (\xi_i - \xi) f'(\xi) = \frac{(\xi_i - \xi)^2}{2} f''(\xi + \theta(\xi_i - \xi)) \geqq \frac{(\xi_i - \xi)^2}{2A}.$$

С другой стороны, в виду уравнения (5) и значения ξ_i

$$\frac{l}{a} > f(\xi_i) - f(\xi) - (\xi_i - \xi) f'(\xi).$$

Поэтому

$$\xi_i - \xi < \sqrt{\frac{2Al}{a}}$$

и

$$x_i - \xi = x_i - \xi_i + \xi_i - \xi < a + \sqrt{\frac{2Al}{a}} \leqq \sqrt{\frac{8Al}{a}}.$$

Так как

$$f(x_i) - f(\xi_i) = \int_{\xi_i}^{x_i} f'(x)\,dx = \int_{\xi_i}^{x_i} f'(\xi)\,dx + \int_{\xi_i}^{x_i} (f'(x) - f'(\xi))\,dx$$

и по условию (3)

$$f'(x_i) - f'(\xi) = (x_i - \xi) f''(\xi + \theta_1 (x_i - \xi) < K\sqrt{\frac{8l}{aA}},$$

то находим

$$f(x_i) - f(\xi_i) - (x_i - \xi_i) f'(\xi) < K\sqrt{\frac{8al}{A}}.$$

* Из доказательства этой теоремы выясняется также, что

$$x_{i+1} - x_i = O\left(\sqrt{\frac{ai}{A}}\right). \quad i = 1, 2, \ldots, l.$$

** Если взять наименьшую из абсцисс точек пересечения, то получим ряд других точек.

Заметив, что выражение

$$f(\xi_i)+(x_i-\xi_i)f'(\xi)=\frac{bx_i+c+i-1}{a}$$

есть число целое, мы непосредственно убеждаемся в справедливости доказываемых неравенств (4).

Метод изложенный здесь для функции (1) от одного аргумента применим также и в случае функции от двух или нескольких аргументов.

Укажем несколько применений доказанной общей теоремы.

1°. Если функция (1) определяется уравнением

$$x\log x+y\log y=\log N,$$

то приходим к результату, полученному нами в упомянутой работе „Применение теоремы о сумме дробных долей функции к решению одной аддитивной задачи".* Этот результат в общей форме выражается следующим образом: пусть a означает некоторую величину, удовлетворяющую условию

$$1\leqq a\leqq e^{\Delta};$$

уравнение

$$N=ax_1^{x_1}x_2^{x_2}\dots x_r^{x_r} \qquad r=2,3,4,\dots$$

может быть решено в целых $x_1, x_2, \dots, x_r$, если

$$\Delta=O\left(\frac{\log\log N}{(\log N)^{1-2^{-r+1}}}\right).$$

2°. Если функция (1) определяется уравнением

$$x^c+y^c=N,$$

где c любое действительное число >0, то получаем следующий результат: уравнение

$$N=\alpha+x^c+y^c$$

может быть решено в целых x и y, если

$$|\alpha|\leqq\Delta=O\left(N^{1-\frac{3}{2c}}\right).$$

Итак, если $c<\frac{3}{2}$, то любое число $N>1$ может быть представлено в форме суммы двух слагаемых вида x^c с точностью до слагаемого стремящегося к нулю вместе с возрастанием N.

3°. Если функция (1) определяется уравнением

$$xy=N,$$

* По недосмотру в этой работе неточно формулирован окончательный результат: вместо значения Δ, как для случая $r=2$, так и для $r>2$ указана дробная часть x_r.

то получаем следующую теорему: любое число N может быть представлено в виде произведения двух целых сомножителей одного и того же порядка, при чем ошибка не превосходит

$$O\left(N^{\frac{1}{4}}\right).$$

Мы для краткости ограничились приведенными формулировками этих теорем. На самом деле общая теорема дает возможность вводить дополнительные ограничения. Например, в рассмотренных случаях мы могли бы подчинить x и y дополнительному условию, чтобы их отношение, вместе с возрастанием параметра N, приближалось к заранее заданному числу.

Физ. мат. инст. им. В. А. Стеклова.

A GENERAL THEOREM CONCERNING SOME PROPERTIES OF AN ARITHMETICAL FUNCTION

By B. SEGAL

(Communicated by I. Vinogradov, Member of the Academy the 9. X. 1933)

This note is concerned with the following general theorem. Suppose that the real function

$$y = f(x)$$

satisfies the condition

$$\frac{1}{A} \leqq f''(x) \leqq \frac{K}{A},$$

for all values of x within the interval

$$\xi - \sqrt{\frac{8Al}{a}} \leqq x \leqq \xi + \sqrt{\frac{8Al}{a}},$$

where l is any integer and

$$A \geqq K \geqq 1.$$

If

$$f'(\xi) = \frac{b}{a}, \quad (a, b) = 1, \quad 0 < a \leqq \sqrt[3]{8Al},$$

then it is possible to find l values $x_1, x_2, \ldots, x_l$ of x such that

$$\{f(x_i)\} < K\sqrt{\frac{8al}{A}}, \qquad i = 1, 2, \ldots, l,$$

where $\{f(x)\}$ denotes the fractional part of $f(x)$.

The use of this general theorem is illustrated by a few examples.

1°. If $y=f(x)$ is defined by the equation

$$x\log x+y\log y=\log N,$$

we get the following result: the equation

$$N=ax_1^{x_1}x_2^{x_2}\dots x_r^{x_r}, \qquad r=2, 3. 4, \dots$$

where $x_1, x_2, \dots, x_r$ are integers and $1\leq a\leq e^{\Delta}$ can be solved if

$$\Delta=O\left(\frac{\log\log N}{(\log N)^{1-2^{-r+1}}}\right).$$

This theorem I have stated in my previons paper (Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences de l'URSS, nouvelle série, 1933, № 1, p. 5), but there has been given by overlooking the value of $\{y\}$ and $\{x_r\}$ instead of the corresponding values of Δ.

2°. If $y=f(x)$ is defined by the equation

$$x^c+y^c=N,$$

where c is a given real number, then we get the following theorem: the equation

$$N=\alpha+x^c+y^c$$

can be satisfied by integral x and y, if

$$|\alpha|\leq\Delta=O\left(N^{1-\frac{3}{2c}}\right).$$

3°. If $y=f(x)$ is defined by the equation

$$xy=N,$$

then we get the following theorem: the equation

$$N=a+xy$$

can be satisfied by integral x and y, where

$$\frac{x}{y}\to c$$

(c is a certain constant) and

$$a=O\left(N^{\frac{1}{4}}\right).$$

V. Steklov Physico-Mathematical Institute.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

АСТРОНОМИЯ

Д. И. ЕРОПКИН

К ВОПРОСУ О ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА В АТМОСФЕРЕ МАРСА

(Представлено академиком А. А. Белопольским 10 X 1933)

Этот вопрос до сих пор окончательно не выяснен. Согласно W. A. ams and Ch. E. St. John (1) кислород присутствует в атмосфере Марса оличестве 0.15 кислорода в земной атмосфере. Новые исследования Dunham jr. (2) решают вопрос о кислороде на Марсе отрицательно.

При выяснении вопроса о существовании кислорода в атмосфере Марса может выполнить роль experimentum crucis решение вопроса о присутствии или отсутствии озона, так как последний даже в самом незначительном количестве уже сильно влияет на ультра-фиолетовую область спектра.

Если кислород присутствует на Марсе в том количестве, которое устанавливают Adams и St. John., то, предполагая механизм образования озона одним и тем же как для земли так и для Марса, мы можем приблизительно оценить возможное количество озона в атмосфере Марса. Элемент поверхности на экваторе Марса получает столько же лучистой энергии, сколько получает элемент поверхности земли на полюсе (среднее годовое количество). Если мы будет исходить из фотохимической теории образования озона, в том виде, как она создана S. Chapman'ом (3), то, согласно формуле (9) нашей предыдущей статьи (4), содержание озона на Марсе определится как 0.3 содержания последнего на земле.

Однако, нужно иметь в виду, что кислород в земной атмосфере участвует в образовании озона не основной своей массой, которая находится в плотных нижних слоях, а тем, сравнительно небольшим, количеством, которое имеется в верхних. В зависимости от распределения O_2 по высоте в атмосфере Марса, мы можем ожидать большего содержания O_3 на Марсе; именно, для двойного прохождения солнечного луча через атмосферу до величин порядка половины содержания O_3 на земле, что должно сказаться на усилении озонных полос Huggins'a (3200—3400 A) в спектре Марса.

Изучение ультра-фиолетового конца спектра Марса в этом смысле будет иметь решающее значение.

Пулковская астрономическая
обсерватория

ON THE QUESTION OF THE EXISTENCE OF OXYGEN IN THE ATMOSPHERE OF MARS

BY D. EROPKIN

(Communicated by A. Belopolskij, Member of the Academy, the 10. X. 1933)

This question is not definitively settled till now. According to W. Adams and Ch. E. St. John (1) oxygen exists in the atmosphere of Mars to an amount

of 0.15 of the oxygen contained in the Earth's atmosphere. New investigations by Th. Dunham jr. (2) answer this question in the negative.

In further attempting to obtain trustworthy knowledge about the existence of oxygen on Mars we may avail ourselves, in the rôle of an *experimentum crucis*, of a certain evidence as to the presence or absence of ozone, this latter even in utterly insignificant amounts strongly influencing the ultra-violet region of the spectrum.

If oxygen were to occur on Mars in such quantity as stated by Adams and St. John, then, assuming the process of ozone formation to be identical for the Earth and for Mars, we might approximately estimate the possible amount of ozone to be contained in the atmosphere of Mars.

An element of surface on the equator of Mars receives as much radiant energy as does an element of the Earth's surface at the pole (mean yearly amount). If we proceed from the photochemical theory of ozone formation as it was created by S. Chapman (3), then in accordance with formula (9) the contents of ozone on Mars will be determined at 0.3 of its contents on the Earth (4).

It is however necessary to take into account that oxygen in the Earth's atmosphere partakes of the formation of ozone not with its bulk accumulated in the dense lower layers, but with the comparatively small mass contained in the upper ones. In conformity with the distribution of O_2 as to height in the atmosphere of Mars we may await a larger tenor of O_3 on Mars, namely for the twofold passing of the sunbeam through the atmosphere, up to magnitudes of the order of one half of the contents of O_3 on the Earth, which must become manifest by an enhancing of Huggins' ozone bands (3200—3400 A) in the spectrum of Mars.

The studying of the ultra-violet end of the spectrum of Mars in this direction must acquire decisive significance.

The Pulkovo Astronomical Observatory.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА. — REFERENCES

1. Astrophys. Journal **65**, 133, 1926.
2. Publ. Astr. Soc. Pacific **45**, 202, 1933.
3. Phil. Mag. **10**, 369, 1930.
4. D. Eropkin, C. R. Acad. d. Sci. URSS (A), p. 64, № 5. 1933.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ФИЗИКА

Г. РУМЕР

СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ АТОМОВ В ПРОСТРАНСТВЕ ИМПУЛЬСОВ

(Представлена акад. Л. И. Мандельштамом 2 X 1933)

В дальнейшем предлагается вывод формулы Бальмера, представляющийся более простым, чем общепринятый, и вместе с тем дающий интересное приложение операторного исчисления.

Оператор энергии для водородного атома в состоянии S выражается так $\left(\text{в атомных единицах: } \frac{h}{2\pi}=1,\ e=1,\ \mu=1\right)$:

$$H=\frac{1}{2}p^2-\frac{1}{r}.$$

Операторы p и r канонически сопряжены. При представлении посредством p, следовательно,

$$p\to p,\quad r\to -i\frac{\partial}{\partial p}.$$

Так как $\frac{1}{r}$ является обратным оператором по отношению к r, то отсюда следует:

$$\frac{1}{r}\to i\int \ldots \alpha p.$$

Задача собственных значений формулируется так:

$$\frac{1}{2}p^2\psi(p)-i\int\psi(p)\,dp=E\psi(p). \tag{1}$$

Мы ищем решений однозначных и квадратично интегрируемых в пределах $0<p<\infty$. Если принять

$$f(p)=\left(\frac{1}{2}p^2-E\right)\psi(p),$$

то (1) переходит в

$$2i\int\frac{f(p\ dp}{p^2-2E}=f(p), \tag{2}$$

из чего для $f(p)$ вытекает дифференциальное уравнение:

$$\frac{df}{dp}=2i\frac{f(p)}{p^2-2E}\quad\text{или}\quad\frac{df}{f}=2i\frac{dp}{p^2-2E}. \tag{3}$$

Различаем два случая: $E<0$ и $E>0$,

1) $$E<0;\ 2E=-\alpha^2.$$

Интегрирование равенства (3) дает:

$$\lg f=\frac{2i}{\alpha}\operatorname{arctg}\frac{p}{\alpha}+\text{const};\qquad f(p)=Ce^{\frac{2i}{\alpha}\operatorname{arctg}\frac{p}{\alpha}}$$

и, наконец,

$$\psi(p)=\frac{Ce^{\frac{2i}{\alpha}\operatorname{arctg}\frac{p}{\alpha}}}{p^2+\alpha^2}. \tag{4}$$

Величина $\operatorname{arctg}\frac{p}{\alpha}$ является многозначной функцией с модулем $k\pi$. Для того, чтобы $\psi(p)$ оставалась однозначной, $\frac{2}{\alpha}$ должно быть четным числом:

$$\frac{2}{\alpha}=2n, \tag{5}$$

где n — целое число.

Отсюда следует:

$$\alpha=\frac{1}{n}, \quad \alpha^2=\frac{1}{n^2}$$

и для E формула Бальмера

$$E_n=-\frac{1}{2n^2}. \qquad (n=1, 2, 3, \ldots)$$

Теперь мы докажем, что собственные функции

$$\psi_n(p)\,\frac{Ce^{i2n\operatorname{arctg}np}}{n^2p^2+1}$$

образуют ортогональную систему собственных функций

$$\int_0^\infty \psi_n(p)\,\psi_m(p)\,\alpha p=\int_0^\infty \frac{e^{2i(n\operatorname{arctg}np-m\operatorname{arctg}mp)}}{(n^2p^2+1)(m^2p^2+1)}=\frac{1}{n+m}\int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{2i\psi(n-m)}\,d\psi=$$

$$=\frac{\sin\frac{\pi}{2}(n-m)}{\frac{\pi}{2}(n-m)}\cdot\frac{\pi}{2(n+m)}e^{i\frac{\pi}{2}(n-m)}=\begin{cases}\dfrac{\pi}{4n} & n=m\\ 0 & n\neq m\end{cases}$$

Следовательно, нормированные собственные функции имеют вид:

$$\psi_n(p)=2\sqrt{\frac{n}{\pi}}\,\frac{e^{i2n\operatorname{arctg}np}}{n^2p^2+1}.$$

2) $$E>0; \quad 2E=\frac{1}{\beta^2}$$

Интегрирование выражения (3) дает:

$$f(p)=Ce^{i2\beta\operatorname{arctg}\beta p}$$

и, наконец,

$$\psi_\beta(p)=\frac{Ce^{i2\beta\operatorname{arctg}\beta p}}{\beta^2p^2-1}. \tag{5}$$

Функция $\operatorname{arctg}\beta p$ для всех значений p однозначна, отчего все значения $E>0$ являются дозволенными собственными значениями.

Функции (4) и (5) образуют полную систему функций и каждая функция $\Phi(p)$ может быть по ним разложена в пределах $0<p<\infty$:

$$\Phi(p)=\sum_n a_n\psi_n(p)+\int_0^\infty a(\beta)\,\psi_\beta(p)\,d\beta.$$

Август, 1933. Физический институт Московского Гос. университета.

DIE ATOMEIGENFUNKTIONEN IM IMPULSRAUM

Von GEORG RUMER

(*Vorgelegt von L. Mandelstam, Mitglied der Akademie, 2. X. 1933*)

Im folgenden soll eine Ableitung der Balmerformel gegeben werden: die einfacher als die übliche zu sein scheint und gleichzeitig eine interessante Anwendung der Operatorenrechnung liefert.

Der Energieoperator für das Wasserstoffatom im S-Zustande lautet, $\left(\text{in atomaren Einheiten: } \frac{h}{2\pi}=1,\ e=1,\ \mu=1\right)$

$$H=\frac{1}{2}p^2-\frac{1}{r}.$$

Die Operatoren p und r sind kanonisch konjugiert. In der p-Darstellung ist also $p\to p, r\to -i\frac{\partial}{\partial p}$. Da $\frac{1}{r}$ der reziproke Operator von r ist, folgt nun

$$\frac{1}{r}\to i\int \ldots \alpha_p.$$

Das Eigenwertproblem lautet

$$\frac{1}{2}p^2\psi(p)-i\int\psi(p)\,dp=E\psi(p). \tag{1}$$

Wir suchen Lösungen, die eindeutig und quadratisch integrierbar im Bereiche $0<p<\infty$ sind. Durch den Ansatz

$$f(p)=\left(\frac{1}{2}p^2-E\right)\psi(p)$$

geht (1) über in

$$2i\int\frac{f(p)\,dp}{p^2-2E}=f(p) \tag{2}$$

und es folgt für $f(p)$ die Differentialgleichung:

$$\frac{df}{dp}=2i\frac{f(p)}{p^2-2E}\quad\text{oder}\quad\frac{df}{f}=2i\frac{dp}{p^2-2E} \tag{3}$$

wir unterscheiden zwei Fälle, $E<0$ und $E>0$

1) $$E<0;\ 2E=-\alpha^2.$$

Integration von (3) gibt

$$\lg f=\frac{2i}{\alpha}\operatorname{arctg}\frac{p}{\alpha}+\text{const};\quad f(p)=Ce^{\frac{2i}{\alpha}\operatorname{arctg}\frac{p}{\alpha}}$$

und endlich

$$\psi(p)=\frac{Ce^{\frac{2i}{\alpha}\operatorname{arctg}\frac{p}{\alpha}}}{p^2+\alpha^2}. \tag{4}$$

Nun ist $\operatorname{arctg} \frac{p}{\alpha}$ eine mehrdeutige Funktion mit dem Modul $k\pi$. Damit $\psi(p)$ eindeutig bleibt, muss $\frac{2}{\alpha}$ eine gerade Zahl sein:

$$\frac{2}{\alpha} = 2n, \tag{5}$$

wo n eine ganze Zahl ist.

Daraus folgt:

$$\alpha = \frac{1}{n}, \quad \alpha^2 = \frac{1}{n^2}$$

und für E die Balmerformel

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}. \qquad (n = 1, 2, 3..)$$

Wir beweisen nun, dass die Eigenfunktionen

$$\psi_n(p) = \frac{Ce^{i2n \operatorname{arctg} np}}{n^2 p^2 + 1}$$

ein orthogonales Eigenfunktionensystem bilden:

$$\int_0^\infty \psi_n(p)\,\psi_m(p)\,\alpha p = \int_0^\infty \frac{e^{2i(n \operatorname{arctg} np - m \operatorname{arctg} mp)}}{(n^2 p^2 + 1)(m^2 p^2 + 1)} = \frac{1}{n+m} \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{2i\psi(n-m)}\, d\psi =$$

$$= \frac{\sin \frac{\pi}{2}(n-m)}{\frac{\pi}{2}(n-m)} \cdot \frac{1}{2(n+m)}\, e^{i\frac{\pi}{2}(n-m)} = \begin{cases} \frac{\pi}{4n} & n = m \\ 0 & n \neq m \end{cases}.$$

Die normierten Eigenfunktionen sind also:

$$\psi_n(p) = 2\sqrt{\frac{n}{\pi}}\, \frac{e^{i2n \operatorname{arctg} np}}{n^2 p^2 + 1}$$

2) $$E > 0; \quad 2E = \frac{1}{\beta^2}.$$

Integration von (3) gibt

$$f(p) = Ce^{i2\beta \operatorname{arctg} \beta p}$$

und endlich

$$\psi_\beta(p) = \frac{Ce^{i2\beta \operatorname{arctg} \beta p}}{\beta^2 p^2 - 1}. \tag{5}$$

Die Funktion $\operatorname{arctg} \beta p$ ist für alle Werte von p eindeutig, so dass alle Werte von $E > 0$ erlaubte Eigenwerte sind.

Die Funktionen (4) und (5) bilden ein vollständiges Funktionensystem und jede Funktion $\Phi(p)$ kann im Bereich $0 < p < \sim$ nach ihnen entwickelt werden:

$$\Phi(p) = \sum_n a_n \psi_n(p) + \int_0^\infty a(\beta)\, \psi_\beta(p)\, d\beta$$

August 1933. Physikalisches Institut der Staatl. Universität. Moskau.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

М. А. ЛЕВИТСКАЯ и В. Я. ДЛУГАЧ

СЕЛЕНОВОЕ СОЕДИНЕНИЕ БОЛЬШОЙ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СИЛЫ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 21 X 1933)

По Хакену (1) чистый селен обладает термоэлектрической силой равной 1000 μV на 1° C. Но удельное сопротивление Se в темноте порядка 10^6—10^7 Ω см и это уничтожает преимущества его термоэлектрической силы. Известно, что селениты металлов обладают почти металлической электропроводностью и дают довольно большую термоэлектрическую силу. Мы произвели систематическое изготовление сплавов Se с металлами Sn, Ag, Pb, Al и Cu при высоких температурах (выше 1000°), причем для каждого сплава мы определяли удельное сопротивление и термоэлектрическую силу. Наилучшими оказались сплавы с Cu и Ag; окончательно мы остановились, как на наиболее выгодном, на сплаве 35% Se и 65% Cu, и это соединение мы исследовали подробно.

Сплавление производилось в специальных печах, причем употреблялись особым образом приготовленные тигли. Точное взвешивание показало, что получавшемуся веществу наиболее соответствовала химическая формула Cu_2Se, но вероятно в него входили еще различные примеси, проследить которые было очень трудно. Свойства Cu_2Se исследовались уже давно (2). Наши результаты сильно отличаются от результатов старых работ, и кроме того мы измерили еще некоторые новые свойства.

Получившееся вещество имеет темносерую окраску без блеска, свойственного Se. Оно походит на графит, не слишком хрупко, но ломается довольно легко; в изломе видны крупные кристаллы (форма не установлена). Одновременно вещество оказывается пористым и всасывает (не коллоидальные) жидкости.

Удельный вес найден равным 6.2. Вещество не допускает обыкновенного паяния; оно совершенно не сцепливается с Sn и также слабо с другими металлами. Удельная теплота определена равной 0.105.

Теплопроводность была сравнена с Pb и оказалась порядка 10^{-3} $\frac{\text{м. к.}}{\text{град. см. ск.}}$. Точка плавления не установлена, но палочки вещества еще не размягчаются при 1000°. При продолжительном накаливании селен заметно улетучивается.

Электрические свойства Cu_2Se исследованы еще в 1888 г. Белати и Луссаной (3), но их результаты совершенно не сходны с нашими. Удельное сопротивление при комнатной температуре было определено для наших образцов равным

$$\rho = 1.5 \cdot 10^{-3}\ \Omega\text{см},$$

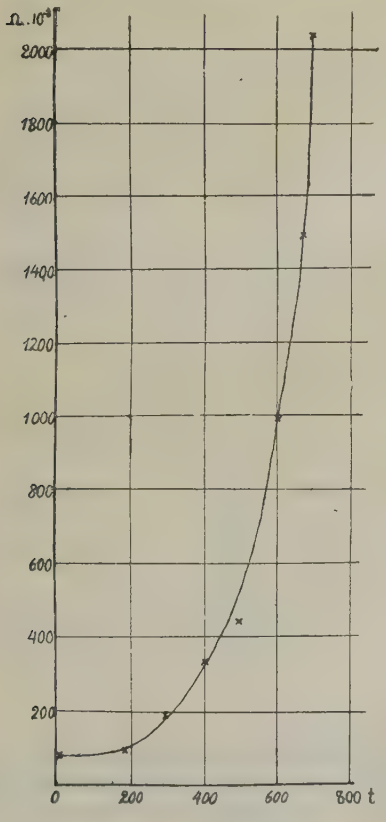
т. е. более, чем в 100 раз, меньше чем у названных авторов. Это вероятно объясняется лучшим, найденным нами, контактом. Также в сопротивлении не

наблюдалось никакой точки поворота при нагревании, но оно все время росло с температурой. Наиболее часто повторявшийся случай изменения

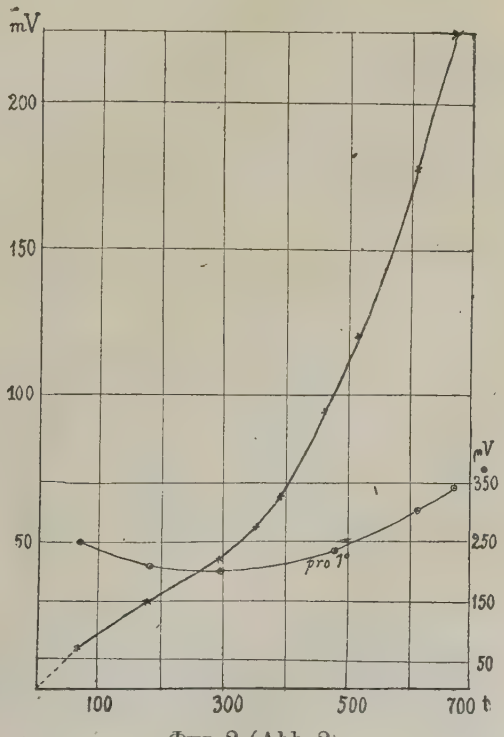
Таблица 1

t° C	R (Ω)	$10^{+3}\alpha$
0	0.087	
200	0.093	0.5
300	0.190	3.9
400	0.334	7.1
500	0.440	8.1
600	0.988	17
700	2.043	220

сопротивления с температурой показывают табл. 1 и фиг. 1. В табл. 1 дано также α — температурный коэффициент сопротивления в различных интервалах температуры.



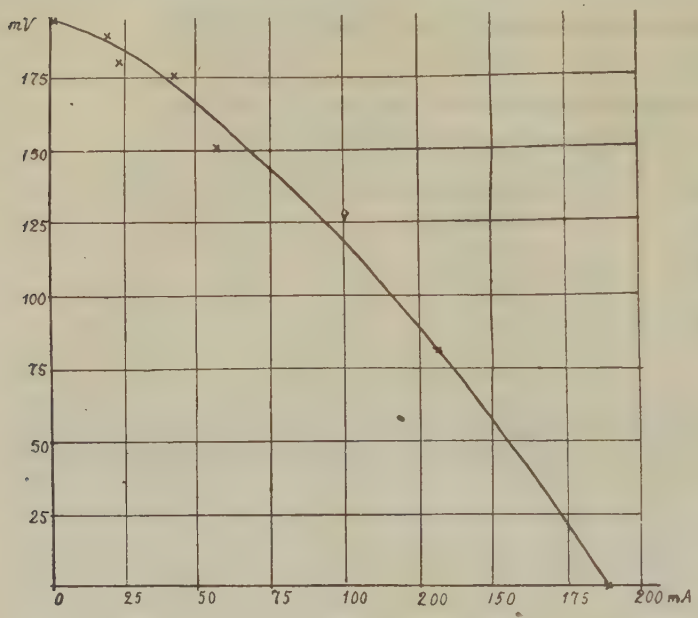
Фиг. 1. (Abb. 1).



Фиг. 2. (Abb. 2).

В термопаре с Cu найденное вещество оказывается положительным. Термоэлектрическая сила на 1° C около 100° C равна 250 μV и 240° μV

при комнатной температуре. С повышением температуры спая она возрастает, сначала медленно, потом очень быстро. По Белати и Луссана т. э. с. при 160° равна 8.44 mV, тогда как мы при этой температуре всегда имели более 30 mV. Фиг. 2 (табл. 2) дает зависимость термоэлектрической силы от температуры. Температура спая определялась термоэлементом Fe/Const. Мы видим, что термопара Cu_2S_2/Cu дает при 605°C 0.225 V; э. д. с. термоэлектричества на 1° C при 600° равна 340 μV.



Фиг. 3. (Abb. 3)

При замыкании термопары гальванометром малого сопротивления термоэлектрическая сила падает почти до 0. При температуре спая 400° гальванометр показывает тогда 0.15—0.20 A и эта сила тока быстро спадает. Зависимость э. д. с. от внешней силы тока (внешнюю характеристику термоэлемента) дает фиг. 3. Мы видим, что термоэлемент можно употреблять без заметного понижения его э. д. с. при силах тока не больших 20 mA. При этом условии и при нагревании спая не выше 400°C его э. д. с. сохраняется неопределенно долгое время.

Таблица 2

t° C	*E* в mV	*E* pro 1° C в μV
70	17	240
182	30	160
298	44	151
350	55	160
395	66	170
460	95	210
515	120	230
605	175	290
655	225	340

На основании наших наблюдений мы пришли к заключению, что наше вещество может быть с успехов применяемо в термоэлементах в тех случаях, когда температура спая не слишком высока и когда не требуется заметного тока напр. в случаях измерения излучений и при статических напряжениях.

Физико-технический институт. Ленинград.

EINE SELENVERBINDUNG VON GROSSER THERMOELEKTRISCHER KRAFT

Von M. LEVITSKAJA und V. DLUGAČ

(Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 21 IX 1933)

Das reine Se besitzt nach Hacken (1) eine thermoelektrische Kraft von 1000 μV pro 1° C, aber der hohe spezifische Widerstand des unbelichteten Se, von der Ordnung 10^6—10^7 Ω cm, macht die daraus sich ergebenden Vorteile zunichte. Es ist bekannt, dass Selenide von Metallen fast metallische Leitfähigkeit besitzen und dabei eine ziemlich grosse thermoelektrische Kraft aufweisen. Wir haben systematisch ein Zusammenschmelzen des Se mit den Metallen Sn, Ag, Pt, Al und Cu bei hohen Temperaturen (über 1000°) durchgeführt und für jede Legierung den spezifischen Widerstand und die thermoelektrische Kraft bestimmt. Als die besten erwiesen sich Cu- und Ag-Legierungen, worunter wir schliesslich die Verbindung 35% Se und 65% Cu als die vorteilhafteste wählten und einem eingehenderen Studium unterzogen.

Das Zusammenschmelzen geschah in speziellen Öfen unter Anwendung auf besondere Weise vorbereiteter Porzellantiegel. Genaue Wägung zeigte dass der erhaltene Stoff am besten der chemischen Formel Cu_2Se entsprach, doch ist ein Hinzukommen verschiedener schwer feststellbarer Beimischungen wahrscheinlich. Die Eigenschaften von Cu_2Se sind schon längst untersucht (2), aber unsere Resultate unterscheiden sich stark von denjenigen der alten Arbeiten und wir haben noch einige weitere Eigenschaften neu gemessen.

Der erhaltene Stoff ist von dunkelgrauer Farbe ohne Se-Glanz und ähnelt dem Graphit. Er ist nicht zu spröde, aber brüchig, wobei grössere Kristalle zum Vorschein kommen. Gleichzeitig scheint der Stoff jedoch porös zu sein und saugt die (nicht kolloidalen) Flüssigkeiten auf.

Das spezifische Gewicht wurde gleich 6.2 gefunden. Der Stoff erlaubt nicht das übliche Löten, er haftet dem Sn gar nicht an und auch den anderen Metallen nur in schwachem Masse. Die spezifische Wärme wurde zu 0.105 bestimmt.

Das Wärmeleitvermögen wurde mit demjenigen von Pb verglichen und erwies sich von der Ordnung von 10^{-3}. Der Schmelzpunkt ist nicht festgestellt, doch verträgt ein Stäbchen 900—1000° ohne weich zu werden. Bei anhaltendem Erhitzen scheint die Verbindung das Se merklich abzugeben.

Die elektrischen Eigenschaften von Cu_2Se wurden noch 1888 von Bellati und Lussana (3) untersucht, aber ihre Resultate sind mit den unsrigen keineswegs vergleichbar. Der spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur wurde für unsere Muster zu

$$\rho = 1.5.\ 10^{-3}\ \Omega\ \text{cm}$$

bestimmt, d. h. mehr als 100 mal kleiner als bei genannten Autoren. Das erklärt sich wahrscheinlich durch den besseren von uns gefundenen Kontakt. Auch hatte der Widerstand bei steigender Temperatur keinen Wendepunkt aufzuweisen, sondern wuchs immer fort an. Den häufigsten Fall von Änderung des Widerstandes mit der Temperatur zeigen Tabelle I und Fig. 1. (s. S. 107).

In Tabelle I ist auch α, der Temperaturkoeffizient des Widerstandes für verschiedene Temperaturintervalle, angegeben.

Im Thermopaar mit Cu wird die gefundene Verbindung positiv. Die Thermokraft pro 1° C nahe zu 100° C beträgt 250 μV und 240 μV nahe zur Zimmertemperatur. Mit steigender Temperatur der Lötstelle steigt sie zuerst langsam, dann sehr rasch an. Nach Bellati und Lussana beträgt die th.-el. Kraft bei 160° 8.44 mV, während wir bei dieser Temperatur jederzeit mehr als 30 mV hatten. Fig. 2 (Tab. II) stellt die Abhängigkeit der E. M. K. des Thermoelementes von der Temperatur dar. Die Temperatur der Lötstelle wurde mit einem Fe-Const. Thermoelement gemessen. Wir sehen, dass das Thermopaar bei 655° C 0.225 V giebt, während die th.-el. Kraft pro 1° C 340 μ V beträgt.

Tabelle II

t° C	E in mV	E auf 1° C in μV
70	17	240
182	30	160
298	44	151
350	55	160
395	66	170
460	95	210
515	120	230
605	175	290
655	225	340

Wenn man das Thermoelement mit einem Galvanometer von kleinem Widerstande schliesst, so fällt seine E. M. K. fast auf Null herab. Bei 400° Temperatur der Lötstelle zeigt dann das Galvanometer 0,15—0,20 A und diese Stromstärke fällt sehr schnell ab. Die Abhängigkeit der E. M. K. von der äusseren Stromstärke (äussere Charakteristik) wird durch Fig. 3 veranschaulicht. Man sieht, dass das Thermoelement ohne merkliches Einbüssen seiner E. M. K. nur bei Stromstärken nicht grösser als 20 mA verwendet werden kann. Beim Einhalten dieser Bedingung, und bei Erwärmen der Lötstelle nicht über 400° C hinaus erhält sich die E. M. K. unbestimmt lange Zeit.

Auf Grund unserer Beobachtungen gelangen wir zum Schlusse, dass unsere Verbindung mit grossem Erfolg in Thermopaaren verwendet werden kann — da, wo die Temperatur der Lötstelle nicht zu hoch genommen wird und wo keine merkliche Stromstärke erforderlich ist, z. B. für die Zwecke der Strahlungsmessungen und der statischen Spannungen.

Physikalisch-technisches Institut. Leningrad.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА. — LITERATUR

1. W. Hacken. Ann. d. Phys. 32, p. 291; 1910.
2. Gmelin-Krauts Handb. d. anorg. Chem. V. 1, p. 879.
3. Bellati u. Lussana. Atti Ist. Venet. 6, p. 189, 1888.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ХИМИЯ

О. И. ВЕР и М. М. РОМАНОВ

СПЛАВЫ УСТОЙЧИВЫЕ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 10 X 1933)

Вопрос о коррозии сплавов в фосфорной кислоте в настоящее время является для нас чрезвычайно актуальным, ввиду широкого развития новых производств по получению фосфорно-кислых удобрений. Потребность промышленности в сплавах, устойчивых в фосфорной кислоте различных концентраций и при различных температурах, в вытяжках из фосфоритов и в фосфорной кислоте в туманообразном и парообразном состояниях, заставила Центральный институт металлов поставить ряд работ для выяснения возможности применения различных сплавов в указанных выше средах, тем более, что в литературе этот вопрос освещен чрезвычайно мало.

В результате этих работ (1) установлено, что: 1) наиболее устойчивой из всех сортов сталей в фосфорной кислоте разных концентраций (до 60%) и при разных температурах (до температур кипения) является высоко хромистая сталь состава: C — 0.63%; Si — 2.27%; Cr — 32.92%; 2) хромо-марганцевая сталь состава: C — 0.23%, Cr — 16.45%, Mn — — 11.54%, является устойчивой в фосфорной кислоте концентрации 60%, при температуре кипения. Стали несколько другого состава, являются неустойчивыми (например C — 0.30%, Mn — 8%, Cr — 15.8%); 3) чугуны, простые и легированные медью и оловом, являются нестойкими даже при комнатной температуре; 4) примесь хрома к алюминиевой бронзе в количестве до 0.6% способствует образованию устойчивой защитной пленки и дает сплав устойчивый в 60% фосфорной кислоте при температуре кипения.

Настоящая работа имела целью установить: 1) изменение в содержании какого элемента — углерода, кремния или хрома — оказывает существенное влияние на стойкость высокохромистой стали, 2) какие из составов хромо-марганцевых сталей следует считать наиболее устойчивыми и какая термообработка их дает наилучшую устойчивость, 3) какова будет устойчивость в фосфорной кислоте высоко-легированного хромистого чугуна и 4) более подробно исследовать действие фосфорной кислоты на алюминиевые бронзы и несколько осветить технологический процесс получения этих бронз.

Фосфорная кислота, являясь окислительной, подобно азотной и крепкой серной, дает пленку фосфорно-кислых солей не всегда устойчивую. Особенно сильное действие оказывает фосфорная кислота высших концентраций при температуре кипения, что объясняется действием смеси кислот, получающихся в результате разложения фосфорной кислоты по схеме:

$$H_3PO_4 \rightarrow H_3PO_4 + H_4P_2O_7 \rightarrow H_4P_2O_7 + HPO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow HPO_3 + mP_2O_5 + nH_2O \rightarrow mP_2O_5\ nH_2O + P_2O_5 \qquad (2)$$

Разложение фосфорной кислоты происходит при различных температурах, в зависимости от давления паров над поверхностью жидкости. Переход непрерывен, не имеет резких границ и тепловых эффектов и является функцией температуры и давления паров воды. Переход этот в пиро-, а затем в метафосфорную кислоту создает условия крайне неблагоприятно действующие на стойкость сплавов.

Для выяснения вопроса о влиянии состава на стойкость высокохромистых сталей в фосфорной кислоте, нами были выплавлены в криптольной печи Института Металлов стали с различным содержанием углерода, кремния и хрома и определена их устойчивость в фосфорной кислоте различных концентраций и при различных температурах.

По содержанию хрома, выплавленные стали могут быть разбиты на три группы: I группа — стали, содержащие до 18% хрома. Эти стали, несмотря на повышенное содержание кремния (от 4 до 10%), являются непригодными. Повышение содержания кремния снижает при испытании в кипящей 60% фосфорной кислоте потерю в весе) в граммах на кв. метр в час), но сплавы становятся твердыми и хрупкими, что затрудняет их применение. II группа — стали, содержащие хрома около 20%. Стойкость их в фосфорной кислоте выше, чем у сталей I-й группы. Повышение содержания углерода (до 1%) снижает стойкость. III группа — содержание хрома от 30% и выше. Стали этой группы оказались наиболее устойчивыми в 60% фосфорной кислоте при температуре кипения.

Что касается стойкости при комнатной температуре, то все высокохромистые стали являются устойчивыми.

В 80% фосфорной кислоте хромистые стали испытывались при температуре близкой к температуре кипения (135°) и при температуре кипения. При 135° почти все испытанные составы хромистых сталей оказались неустойчивыми, за исключением стали состава: C — 0.48%, Si — 2.74% и Cr — 38%. Эта же сталь является наилучшей при температуре кипения кислоты указанной концентрации. Увеличение содержания углерода до 0.6%, но не выше, не оказывает ухудшающего действия на стойкость. При испытании стали указанного выше состава в 80% фосфорной кислоте при температуре кипения, последняя дала потерю равную 1.26 г/м² в час (при продолжительности испытания 48 часов).

Для выяснения устойчивости нержавеющих сталей, нами на одном из Ленинградских заводов в высоко-частотной печи были выплавлены ряд хромо-марганцевых сталей, содержание углерода в которых не превышало 0.23%, а содержание марганца изменялось от 8% — до 11%, при содержании хрома в среднем равном 18%; кроме того несколько сталей, содержащих на ряду с хромом и марганцем также никель. Затем хромо-никелевая сталь типа V2A (18% хрома, 8% никеля, 0.20% C).

После ковки и прокатки на листы толщиной до 2 мм и термической обработки, состоящей в закалке в воде при 1100°, указанные стали испытывались в 60% фосфорной кислоте при температуре кипения. Наиболее стойкой оказалась сталь, соотношение хрома и марганца в которой отвечает таковому для хрома и никеля в хромо-никелевых сталях типа V2A. Для таких сталей потеря в весе выражается цифрой 0.41 г/м² в час. Хромо-никелевая сталь типа V2A оказывается в этих условиях более устойчивой и дает потерю веса равную 0.14 г/м² в час. Для испытания в фосфорной кислоте концентрации 80% при температуре кипения была отлита сталь состава: C — 0.13%, Si — 0.64%, Mn — 10.48% и Cr — 17.85%. Результат получился отрицательный.

Для выяснения влияния термической обработки на стойкость хромо-марганцевой стали, она была подвергнута испытаниям после закалки при различных температурах в отожженном состоянии, причем наименьшую потерю при испытании в 80% кипящей фосфорной кислоте дала сталь в отожженном состоянии.

Получение чисто аустенитовой структуры в хромо-марганцевых сталях очень затруднено. Структура по большей части состоит из феррита и аустенита, т. е. иначе говоря является двуфазной. Взаимоотношение между ферритом и аустенитом при повышении температуры будет следующим: при некоторой температуре количество аустенита начинает увеличиваться, а феррита — соответственно уменьшаться. С дальнейшим повышением температуры картина будет меняться — начинается вторичное выделение феррита.

Надо отметить, что количество хрома в хромо-марганцевых сталях недостаточно для создания прочной защитной пленки. То, что наименьшую потерю дала отожженная сталь, имеющая мало дифференцированную структуру с трудно различимыми ферритом и аустенитом, можно объяснить повидимому тем, что мелко-дисперсное состояние структурных составляющих (похожее на сорбит) способствует более легкому образованию защитных пленок фосфорно-кислых солей, заметных по изменению поверхности образцов. Повышение растворимости с температурой закалки объясняется увеличением двуфазности, укрупнением зерна и ухудшением состояния границ зерен (диффузия карбидов от середин зерен к периферии).

При испытании высоко-хромистых нержавеющих чугунов, выяснилось, что наиболее устойчивым в кислоте, концентрации 73% при температуре кипения, будет чугун состава: C — 2.60%, Si — 1.39%, Mn — — 0.63% и Cr — 34.66%, потеря в весе для которого в данных условиях равняется 1.97 г/м² в час. Чугуны с другим соотношением углерода, кремния и хрома в кислоте указанной концентрации будут мало устойчивы.

Для испытания в 80%, 60% и технической фосфорной кислоте алюминиевых бронз разного состава, были отлиты 9 плавок с различным (от 0.02% до 0.67%) содержанием хрома, простая алюминиевая бронза (для сравнения) и алюминиевая бронза, содержащая 3% железа.

Испытания были проведены в 80% фосфорной кислоте при температуре кипения, в 80% фосфорной кислоте — при 135° и в технической фосфорной кислоте при 15°. Все сплавы испытывались после термической обработки, состоящей в закалке в воде при 900°, с последующим отпуском при 700°.

Влияние хрома на алюминиевые бронзы сказывается в двух направлениях — образовании защитной пленки при действии фосфорной кислоты и измельчении структуры.

При испытании в фосфорной кислоте (чистой и технической) при комнатной температуре алюминиевые бронзы всех испытанных составов оказались устойчивыми.

В 80% фосфорной кислоте при 135—140° наиболее устойчивой является алюминиевая бронза, содержащая около 0.5% Cr (потеря в среднем 0.25 г/м² в час). Для упрощения легировки алюминиевых бронз хромом, были произведены плавки с введением последнего в виде феррохрома. Из этих составов хорошую устойчивость показала при испытании в 87% кипящей фосфорной кислоте бронза, состава: Al = 9.46%, Cr — 0.37%, Fe — 0.26% Cu — ост. (потеря 0.076 г/м² в час после испытания в течение 240 час.). Таким образом следует признать высокую

стойкость алюминиевых бронз с хромом и железом в фосфорной кислоте высоких концентраций при температуре кипения. Однако, выплавка алюминиевых бронз представляет некоторые затруднения, в виду выделения большого количества газов, вызывающих пористость отливок. Поэтому при плавке рекомендуется применять дегазификаторы, каковыми при наших плавках служил карбид кальция в смеси с бурой (равные количества того и другого). Количество дегазификатора равнялась приблизительно 1% от веса шихты.

Механические свойства алюминиевых бронз, легированных хромом являются достаточно хорошими. Так сплав закаленный при 900° и отпущенный при 700° в среднем имел временное сопротивление—70 кг/мм^2 и удлинение — 25%.

Центральный Институт металлов. Ленинград.

GEGEN PHOSPHORSÄURE BESTÄNDIGE METALLEGIERUNGEN

Von O. VEHR und M. ROMANOV

(*Vorgelegt von V. Kistiakovskij, Mitglied der Akademie der Wissenschaften, d. 10. X. 1933*)

Die Frage von der Korrosion von Metallegierungen in Phosphorsäure hat bei uns heutzutage, mit Rücksicht auf die Entwicklung neuer industueller Betriebe für Herstellung von phosphorsauren Düngern, einen hohen Grad von Aktualität. Der Bedarf der Industrie an gegen Phosphorsäure von verschiedener Konzentration und Temperatur, gegen Auszüge aus Phosphoriten, sowie gegen Phosphorsäure im Dunst - und Dampfzustande beständigen Legierungen veranlasste das Zentrale Institut für Metalle eine Reihe von Arbeiten aufozunehmen, welche über die Verwendbarkeit verschiedener Legierungen in den erwähnten Medien Klarheit schaffen sollten, was umso dringender erforderlich war, als diese Frage in der einschlägigen Literatur nur sehr kärglich beleuchtet ist. Als Ergebnis dieser Arbeiten (1) wurden folgende Feststellungen gemacht:

1) Die grösste Beständigkeit gegen Phophorsäure von verschiedener Konzentration (bis zu 60%) und verschiedener (bis zur Siede-) Temperatur besitzt von allen Stahlsorten der Stahl mit hohem Chromgehalt von der Zusammensetzung: C — 0.63%, Si — 2.27%, Cr — 32.92%;

2) Chrom-Mangan-Stahl von der Zusammensetzung: C — 0.23%, Cr — — 16.45%, Mn — 11.54% erweist sich als beständig gegen Phosphorsäure von 60%-iger Konzentration bei Siedetemperatur. Bei etwas abweichender Zusammensetsung, z. B. C — 0.30%, Mn —8%, Cr —15.8%, hört die Beständigkeit auf;

3) Gusseisen, sowohl einfaches, als auch mit Kupfer und Zinn legiertes, besitzt selbst bei Zimmertemperatur keine Beständigkeit.

4) Beimengung von bis 6% Chrom zu Aluminium-Bronze begünstigt die Bildung einer festen schützender Film und ergibt eine gegen 60%-ige Phosphorsäure bei Siedetemperatur beständige Legierung.

In vorliegender Arbeit hatten wir zur Aufgabe festzustellen: 1) welches von den beteiligten Elementen — Kohlenstoff, Silicium oder Chrom, — Gehaltänderung die Beständigkeit des hochlegierten Chromstahls wesentlich beeinflusst; 2) welche von den Zusammensetzungen der Chrom-Mangan-

Stähle als die beständigsten zu betrachten sind und welche Wärmebehandlung derselben die beste Beständigkeit gewährleistet; 3) wie es um die Beständigkeit des hochlegierten chromhaltigen Gusseisens gegenüber der Phosphorsäure steht. Ausserdem sollte 4) die Einwirkung der Phosphorsäure auf die Aluminium-Bronzen ausführlicher untersucht und der technologische Prozess der Erzeugung dieser Bronzen einigermassen beleuchtet werden.

Eine oxydierende Wirkung analog der Salpetersäure und der starken Schwefelsäure ausübend, ergibt die Phosphorsäure eine nicht immer beständige Film von phosporsauren Salzen. Besonders intensiv ist die Wirkung der Phosphorsäure von höhereu Konzentrationen bei Siedetemperatur, was seine Erklärung in der Einwirkung des Gemenges von Säuren findet, welche durch Zerlegung nach folgendem Schema entstehen (2):

$$H_3PO_4 \rightarrow H_3PO_4 + H_4P_2O_7 \rightarrow H_4P_2O_7 + HPO_3 \rightarrow HPO_3 + \\ + m\,P_2O_5 + n\,H_2O \rightarrow m\,P_2O_5 \cdot n\,H_2O + P_2O_5$$

Die Zerlegung der Phosphorsäure geschieht bei verschiedenen Temperaturen, in Abhängigkeit vom Druck der Dämpfe auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Der Übergang vollzieht sich ununterbrochen, ohne scharfe Grenzen, ohne Wärmeeffekt, als Funktion der Temperatur und des Druckes der Wasserdämpfe. Dieser Übergang in Pyro- und daraufhin in Metaphosphorsäure schafft Bedingungen, von welchen die Beständigkeit der Legierungen äusserst ungünstig beeinflusst wird.

Um uns über den Einfluss der Zusammensetzung des hochlegierten Chromstahles auf seine Beständigkeit gegen Phosphorsäure Klarheit zu verschaffen, schmolzen wir im Kryptol-Ofen des Instituts für Metalle eine Reihe von Stählen mit verschiedenem Kohlenstoff-, Silicium- und Chomgehalt und prüften die Beständigkeit derselben gegen Phosphorsäure von verschiedenen Konzentrationsgraden bei verschiedenen Temperaturen.

Nach ihrem Chromgehalt können die von uns geschmolzenen Stähle im drei Gruppen eingeteilt werden. Erste Gruppe — Stähle mit bis 18% Chrom. Trotz erhöhten Gehalts an Silicium (4 bis 10%), sind diese Stähle untauglich. Erhöhung des Siliciumgehalts vermindert bei Prüfung in siedender 60%-iger Phosphorsäure den Gewichtsverlust (in Gramm pro m^2 per Stunde), allein die Legierungen werden dadurch hart und brüchig, was ihre Anwendung erschwert. Zweite Gruppe — Stähle mit ca. 20% Chromgehalt. Ihre Beständigkeit gegen Phosphorsäure übertrifft die der ersten Gruppe. Erhöhung des Kohlenstoffgehalts (bis 1%) setzt die Beständigkeit herab. Dritte Gruppe — mit einem Chromgehalt von 30% und darüber. Die Stähle dieser Gruppe zeigten die grösste Beständigkeit gegen 60%-ige Phosphorsäure bei Siedetemperatur.

Was die Beständigkeit bei Zimmertemperatur betrifft, so sind in diesem Sinne alle Stähle mit hohem Chromgehalt beständig.

In 80%-iger Phosphorsäure wurden die chromhaltigen Stähle bei einer dem Sieden nahen Temperatur (135°) und vollends bei Siedetemperatur geprüft. Bei 135° erwiesen sich fast alle geprüften Zusammensetzungen als nicht beständig. Eine Ausnahme bildete die Zusammensetzung: C — 0.148%, Si — 2.74%, Cr — 38%. Dieser Stahl ist auch der beste bei der Siedetemperatur der 80%-igen Saüre. Erhöhung des Gehalts an Kohlenstoff bis auf 0.6% (aber nicht mehr) hat keinen ungünstigen Einfluss auf die Beständigkeit. Bei Prüfung des Stahls von oben angegebener Zusammensatzung in 80%-iger Phosphorsäure bei Siedetemperatur ergab derselbe einen Gewichtsverlust von 1.26 g/m^2 h (Die Prüfung dauerte 48 Stunden).

Um über die Beständigkeit der nichtrostenden Stähle Klarheit zu gewinnen wurde in einem Hochfrequenzofen eines Leningrader Werkes eine Reihe von Chrom-Mangan-Stählen geschmolzen, bei denen der Kohlenstoffgehalt 0.23% nicht überstieg, der Mangangehalt zwischen 8% und 11% schwankte und der Chromgehalt im Durchschnitt 18% ausmachte; ausserdem mehrere neben Chrom und Mangan auch Nickel enthaltende Stähle und ein Chrom-Nickel-Stahl von Typus V2A (18% Chrom, 8% Nickel, 0.20% Kohlenstoff).

Nachdem die genannten Stähle geschmiedet, zu bis 2 mm dicken Blechen gewalzt und bei 1100° in Wasser abgeschreckt waren, wurden sie in 60%-iger Phohphorsäure bei Siedetemperatur geprüft. Die grösste Beständigkeit zeigten Stähle, in welchen das Verhältnis von Chrom und Mangan demjenigen für Cr und Ni der Chrom-Nickel-Stähle vom Typus V2A entsprach. Für solche Stähle beträgt der Gewichtsverlust 0.41 g/m²/h. Chrom-Nickel-Stahl vom Typus V2A weist unter solchen Verhältnissen grössere Beständigkeit auf, bei ihm beträgt der Gewichtsverlust 0.14 gr/m², h. Zur Prüfung in 80%-iger Phosphorsäure bei Siedetemperatur wurde ein Stahl von der Zusammensetzung: C — 0.13%, Si — 0.64%, Mn — 10.48% und Cr — 17.85% geschmolzen. Das Ergebnis fiel negativ aus.

Um über den Einfluss der Wärmebehandlung auf die Beständigkeit der Chrom-Mangan-Stähle Aufschluss zu gewinnen, wurden dieselben sowohl nach Abschrecken bei verschiedenen Temperaturen als auch in geglühtem Zustande geprüft, wobei die Kleinsten Verluste nach Prüfung in 80%-iger Phosphorsäure sich für abgeschreckte Stähle ergaben.

Reine Austenit-Struktur ist beim Cr-Mn-Stahle sehr schwer zu erreichen. Die Struktur besteht meistens aus Ferrit und Austenit, es ist somit eine zweiphasige Struktur. Das Verhältnis zwischen Ferrit und Austenit ändert sich bei steigender Temperatur wie folgt: bei einer gewisseu Temperatur beginnt die Menge des Austenits zuzunehmen, die des Ferrits entsprechend abzunehmen; weitere Steigerung der Temperatur hat dagegen abermalige Ausscheidung von Ferrit zur Folge.

Es ist hervorzuheben, dass die Menge des Chroms in den Chrom-Mangan-Stählen zur Bildung einer festen schützenden Film nicht ausreicht. Der Umstand, dass der kleinste Gewichtsverlust sich beim geglühten Stahl verzeichnen liess, welcher eine wenig differenzierte Struktur mit schwer unterscheidbarem Ferrit und Austenit aufweist, lässt sich offenbar dadurch erklären, dass die fein disperse Beschaffenheit der Strukturkomponenten (wie beim Sorbit) die Bildung von Schutzhäutchen aus phosphorsauren Salzen erleichtert, welche sich an einer Veränderung der Oberfläche der Proben erkennen lassen. Die mit der Temperatur der Härtung steigende Lösbarkeit findet ihre Erklärung in der Zunahme der Zweiphasigkeit, in der Vergrösserung des Kornes, sowie in einer Verschlechterung der Beschaffenheit der Korngrenzen (Diffusion von der Mitte der Körner zur Peripherie).

Die Prüfung hochchromhaltigen nichtrostenden Gusseisens ergab, dass gegenüber 73%-iger Säure bei Siedetemperatur die maximale Beständigkeit dem Gusseisen mit C — 2.60%, Si — 1.39%, Mn — 0.63% und Cr — 34.66% zukommt, dessen Gewichtsverlust unter diesen Umständen 1.97 g/m²/h. beträgt. Gusseisen mit anderen Proportionen von C, Si und Cr sind gegen Säure genannter Konzentration wenig beständig.

Um Aluminium-Bronzen verschiedener Zusammensetzung in 80%-iger, 60%-iger und technischer Phosphorsäure zu prüfen, wurden gegossen:

9 Schmelzungen mit verschiedenem (von 0.02% bis 0.67%) Gehalt an Chrom, einfache Aluminium-Bronze (zum Vergleich) und Aluminium-Bronze mit 3% Eisen. Die Prüfungen wurden: in 60%-iger Phosphorsäure bei Siedetemperatur, in 80%-iger Säure — bei 135°, in technischer Phosphorsäure — bei 15° durchgeführt. Sämtliche Legierungen wurden vor der Prüfung einer gewissen Wärmebehandlung unterzogen. Sie wurden nämlich im Wasser bei 900° abgeschreckt und nachher bei 700° angelassen.

Der Einfluss des Chroms auf die Aluminium-Bronzen äussert sich in zwei Richtungen: erstens — in der Bildung eines Schutzhäutchens unter Einwirkung der Phosphorsäure, und zweitens — in der Verfeinerung der Struktur.

Bei Prüfung in Phosphorsäure (sowohl reiner als auch technisher) bei Zimmertemperatur erwiesen sich unsere sämtlichen Aluminium-Bronzen als beständig.

In 80%-iger Phosphorsäure bei 135—140° zeigte eine Aluminium-Bronze mit ca. 0.5% Cr die grösste Beständigkeit (durchschnittlicher Verlust von 0.25 g/m²/h). Um die Legierung der Aluminium-Bronzen mit Chrom zu vereinfachen, wurden Schmelzungen vorgenommen, bei denen das Chrom in Gestalt von Ferro-Chrom eingeführt wurde. Von diesen Legierungen fanden wir eine gute Beständigkeit bei Prüfung in 87%-iger siedender Phosphorsäure bei einer Bronze zusammengesetzt aus: Al — 9.46%, Cr — 0.37%, Fe — 0.26%, Cu — der Rest (Verlust — 0.076 g/m²/h. nach 240-stündiger Prüfung).

Somit dürften wir bei mit Cr und Fe versetzten Aluminium-Bronzen eine hohe Beständigkeit gegen Phosphorsäure starker Konzentrationen bei Siedetemperatur für festgestellt halten. Allein das Giessen von Aluminium-Bronzen macht gewisse Schwierigkeiten, da die Ausscheidung grösserer Mengen von Gasen Porosität der Giessungen zur Folge hat. Daher empfiehlt es sich, beim Schmelzen Degasifikatoren anzuwenden. (Wir benutzten Calcium-Karbid mit Borax in gleicher Menge gemischt, wobei die Gewichtsmenge des Degasifikators annäher und 1% vom Gewicht der Schicht ausmachte).

Die mechanischen Eigenschaften der mit Chrom legierten Aluminium-Bronzen sind gut genug. So besass eine bei 900° abgeschreckte und bei 700° angelassene Legierung durchschnittlich eine Zugfestigkeit von 70 kg/mm² und eine Dehnung von 25%.

Zentr. Institut für Metalle. Leningrad.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

1. О. И. Вер и М. М. Романов. Коррозия металлов и сплавов в фосфорной кислоте. (Вопросы химической стойкости сплавов изд. Машметиздата (1933) гл. V).
— O. Vehr und M. Romanoff. Über Korrosion der Metalle und ihrer Legierungen in Phosphorsäure. [Zur Frage von der chemischen Beständigkeit der Metallegierungen. Lgr., 1933, Verlag „Maschmetisdat“ (russisch), Kapitel V].
2. D. Balerew. Z. anorg. Chemie (1910) 67, 239.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ХИМИЯ

А. Л. РУЩИНСКИЙ

ПЕРСПЕКТИВЫ СИНТЕЗА ЦЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ ИЗ НОВОГО СЫРЬЯ

(Представлено академиком А. Е. Фаворским 15 IX 1933)

Полный синтез ароматических альдегидов из каменноугольного сырья можно было бы разделить на два метода: 1) на метод посадки альдегидной группы или альдегидогенной на замещенное или незамещенное ядро бензола и 2) на метод преобразования бензойного альдегида путем дальнейших превращений в ядре, или замещенного альдегидогенной группой бензола путем дальнейших превращений в ядре и в альдегидогенной группе в соответствующий замещенный бензойный альдегид.

I. СИНТЕЗ ВАНИЛИНА, БУРБОНАЛЯ И ГЕЛИОТРОПИНА ПУТЕМ ПОСАДКИ АЛЬДЕГИДОГЕННОЙ ГРУППЫ

Хотя у всех ароматических альдегидов и имеется общая им альдегидная группа, однако отсутствует единая методика ее посадки, что находит себе объяснение в том, что в первом методе, при выборе молекулы для посадки на бензольное ядро альдегидной группы, приходится считаться с реакционной способностью обоих реагентов, присутствием или отсутствием в бензольном ядре заместителей и влиянием последних на возможность вступления, а также и на положение вступающей альдегидной или альдегидогенной группы. Тем не менее эта общая методика их получения может существовать, и мезоксалевый эфир является универсальным средством для посадки альдегидогенной группы. Таким путем можно ввести альдегидную группу в углеводороды, фенолы и их полные и неполные эфиры. Такая унифицированная методика получения ванилина, бурбоналя и гелиотропина могла бы сильно упростить их производство, так как, согласно нижеследующей схеме их синтеза, у них оказалось бы очень много общего сырья.

$$RH + CO\begin{matrix}\diagup CO_2R \\ \diagdown CO_2R\end{matrix} \rightarrow R-C\begin{matrix}\diagup CO_2R \\ \diagdown CO_2R\end{matrix}-OH \rightarrow R-CO\,COOH \rightarrow R-COH,$$

где RH обозначает или гваякол, или гетол, или метиленовый эфир пирокатехина.

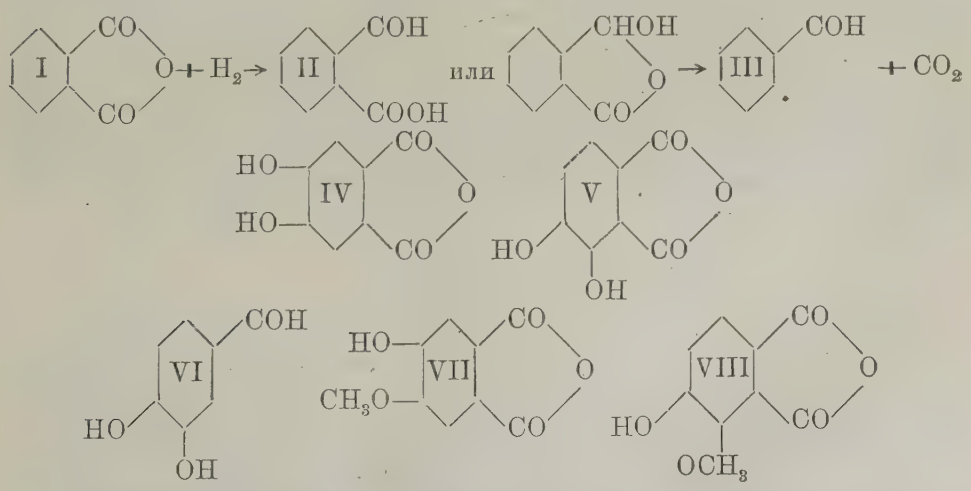
Мезоксалевый эфир однако является малодоступным соединением, а технологическое разрешение вопроса о его фабрикации последовало бы тогда, если бы малоновый эфир, из коего мезоксалевый получается окислением окислами азота, фабриковался не из монохлоруксусной кислоты и цианистого калия, а из малоновой кислоты из закиси углерода. Последняя при наличии дешевой электроэнергии могла бы стать техническим продуктом и не менее ценным источником фабрикации органического сырья, чем карбид кальция.

Поэтому мною предприняты опыты замены мезоксалевого эфира аналогичными по своей структуре молекулами, как гексахлорацетон $CCl_3\ COCCl_3$ и трихлорпировиноградная кислота $CCl_3 — CO — COOH$ или ее эфиры, фабрикация коих не представила бы особых затруднений.

II. СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И В ЧАСТНОСТИ ВАНИЛИНА, БУРБОНАЛЯ И ГЕЛИОТРОПИНА ИЗ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА

Если при производстве этих альдегидов по первому методу базироваться целиком на таком виде ходкого каменноугольного сырья, как бензол и фенол, т. е. фабриковать из них гваякол, гетол и метиленовый эфир пирокатехина, далее, принять во внимание экспортные возможности для каменноугольного сырья и для фабриката и учесть быстрое развитие всех видов химических производств, а также быстрый рост моторизированного транспорта, то возникнет некоторое сомнение в возможности удовлетворения коксохимической промышленностью полностью нужд всех этих производств. Чтобы освободить себя от зависимости от этого вида сырья, производствам, где это возможно, следовало бы подумать о переходе на менее ходкий вид каменноугольного сырья, более дешевый, имеющийся в изобилии и не мобилизуемый, т. е. на нафталин. Как же можно использовать нафталин для синтеза ароматических альдегидов?

В молекуле фталевого ангидрида, легко получаемого из нафталина, мы имеем уже в готовом виде альдегидогенный комплекс. Что фталевая кислота с восстановителями способна распадаться в известных условиях на бензойный альдегид, — давно известно. Недавно немецкому патенту удалось осуществить это превращение с 75%-ным выходом, пропуская пары фталевого ангидрида и водорода через нагретую до определенного температурного режима камеру со смешанным катализатором и придерживаясь таких опытных условий, чтобы восстановление не шло далее альдегида. Этот переход от фталевого ангидрида (I) к бензойному альдегиду (III) вероятно протекает через фазу альдегидокислоты (II):



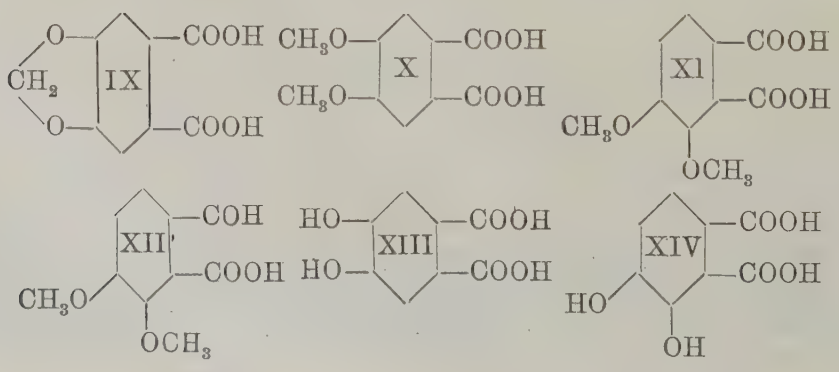
Оставалось ввести в мокекулу фталевого ангидрида два гидроксила в положение 4—5 (IV) или в положение 3—4 (V), чтобы аналогичным пиролизом в первом случае получить протокатехиновый альдегид со всей вероятностью, а во втором случае с некоторой вероятностью, если вос-

становлению будет подвергаться карбоксил диоксифталевого ангидрида (V) в положении 1, а отрываться карбоксил в положении 2. Надлежащая этерификация оксикислот до восстановительного пиролиза или надлежащая этерификация протокатехинового альдегида после пиролиза позволили бы перейти к ванилину, бурбоналю и гелиотропину. У последних ступеней синтеза ванилина и бурбоналя из эфиров типа VII и VIII, исход восстановительного пиролиза зависел бы не только от взаимного расположения гидроксилов и карбоксилов, но и от влияния свободного и этерифицированного гидроксилов на восстановительную способность подчиненных им карбоксилов, как это видно, например, из формулы VII, предусматривающей как образование ванилина, так и изованилина. При синтезе гелиотропина механизм пиролиза упрощается и гелиотропиновый альдегидогенный комплекс типа VII или IV должен был бы дать гелиотропин, а типа VIII или V лишь мог бы его дать.

Такова в общих чертах схема, построенная мною теоретически для синтеза ароматических альдегидов из нафталинового сырья. Трудный вопрос метиленирования я предполагаю еще разрешить восстановлением карбоновых фенольных эфиров.

Для практического осуществления этих теоретических построений исходным сырьем мне служил фталевый ангидрид. Нейтральный фталат натрия хлорировался в водном растворе в присутствии соды, а получавшаяся с выходом близким к теории техническая 4-хлорфталевая кислота, в виде натриевой соли, переводилась с избытком едкого натра при 175—185° в 4-оксифталевую кислоту. Здесь выход сырого продукта был также близок к теории. Температура плавления очищенной кристаллизацией из воды кислоты и температура плавления ее полного сложного метилового эфира показали, что кислота идентична с уже известной и приготовленной различными синтетическими путями 4-оксифталевой кислотой. Обе эти кислоты должны были служить промежуточным звеном в синтезе диоксифталевых кислот, а также и для изучения на них восстановительного пиролиза и влияния заместителей на восстанавляемость зависящих от них карбоксилов. В настоящее время предприняты опыты получения дихлор- и диоксифталевых кислот.

О синтезе диоксифталевых кислот из каменноугольного сырья литературные сведения очень скудны. Зато они являются хорошо известными продуктами разложения некоторых алколоидов, как, например, гидрастовая кислота (IX) метагемипиновая (X), гемипиновая (XI), опиановая (XII) и, наконец, норметагемипиновая или 4—5 диоксифталевая (XIII) и норгемипиновая или 3—4 диоксифталевая кислота (XIV):



Все они могли бы быть использованы для изучения восстановительного пиролиза, кроме онпановой, годной для пиролиза и без восстановления. Особенно ценна гидрастовая кислота, как готовый альдегидогенный пипероналевый комплекс.

Научно-исслед. институт ОМПК (жировой парфюм. костеобрабат. пром.).

CHEMISTRY

THE POSSIBILITIES OF OBTAINING BY SYNTHESIS VALUABLE AROMATIC ALDEHYDS FROM NEW SOURCES

By A. RUŠČINSKIJ

(Communicated by A. Favorskij, Member of the Academy of Sciences the. 15. X. 1933)

A complete synthesis of aromatic aldehyds from carboniferous raw materials may be achieved after two methods: 1) the method of introducing the aldehyd or the aldehydogenic group into the substituted or non-substituted benzene nucleus and 2) the method of converting a benzoic aldehyd by means of further conversions in the nucleus or by converting the benzene substituted by the aldehydogenic group by further changes in the nucleus and in the aldehydogenic group, into the corresponding substituted benzoic aldehyd.

I. THE METHOD OF OBTAINING VANILLINE, BURBONAL AND HELIOTROPINE BY INTRODYCING THE ALDEHUDOGENOUS GROUP

Thouth aromatic aldehyds have an aldehyde group common to them all, no uniform method of procedure for its introduction has so far been established; this may be accounted for by the fact that in selecting the mollecule for the introduction of the aldehyd group into the benzene nucleus after the first method it proves necessary to take into consideration the reactive capacity of both reagents, the presence or the absence of the substituting agents in the benzene nucleus and the effect produced by these agents on the capacity of the aldehyd or the aldehydogenic group for entering it, as well as the position of the entering group. However, this common method of procedure may be established and mesoxalic ether is the universal means for the introduction of the aldehydogenic group. In this way the aldehyd group may be introduced into carbohydrates, phenols and their complete or incomplete ethers. A similar unified method of procedure for obtaining vanilline, burbonal and heliotropine would considerably simplify their production for much of the raw material necessary for their synthesis would be the same, as may be obvious from the following schemes.

$$RH + CO\begin{matrix}CO_2R\\CO_2R\end{matrix} \rightarrow R-C\begin{matrix}CO_2R\\OH\\CO_2R\end{matrix} \rightarrow R-CO-COOH \rightarrow R-COH$$

where RH designe either guaiacol or hetol or methylene ether of pyrocatechine.

Mesoxalic ether, however, is a compound which is not readily available under our conditions, and the technological problem of its fabrication may only be solved provided that malonic ether from which mesoxalic ether is obtained by oxidation with nitrogen oxides, should be fabricated not from monochlor-acetic acid and potassium cyanid but from malonic acid obtained from carbon protoxid. If electric current is cheap the latter may become a technical product and a source by no means less valuable than calcium carbid for the fabrication of organic raw materials.

Therefore, I have undertaken experimental work with the object of substituting mesoxalic ether with molecules analogous to it in their structure, such as hexachloracetone $CCl_3CO\ CCl_3$ and trichlorpyruvic acid CCl_3-CO_2-COOH or its ethers whose fabrication will hardly afford any great difficulty. Experiments along this line of investigation have not yet been completed.

II. THE METHOD OF OBTAINING BY SYNTHESIS AROMATIC ALDEHYDS VANILLINE, BURBONAL AND HELIOTROPIN IN PARTICULAR, FROM PHTHALIC ANHYDRID (SECOND METHOD)

If the production of these aldehyds after the first method is entirely based on such carboniferous raw materials as are largely in demand i. e. if benzene and phenol are used for the fabrication of guaiacol, hetol and methylene ether of pyrocatechine, and, further, if we consider the possibilities of both the carboniferous raw material and its products in connection with export, and take into account the rapid development of all the different branches of the chemical industry, as well as the rapid growth of motorised transport, it will seem somewhat doubtful that the coking-chemical industry will prove capable of fully meeting the demands of all these industries. In order to become independent of this kind of raw materials, certain industries, for which such independence is possible, should consider the problem of basing their production on carboniferous raw material, which has the advantage of being abundant, costing less and not being so much in demand, i. e. on naphtaline. How, then, can naphtaline be used for the synthesis of aromatic aldehyds?

The molecule of phthalic anhydrid, which is obtained without any difficulty from naphtaline, contains already an aldehydogenic complex. It has been long since known that together with reducing agents phthalic acid has the capacity of decomposing under certain conditions into benzoic aldehyd. Recently a patent has been granted in Germany for successfully realizing this conversion with a 75 per cent yield, by means of passing the vapours of phthalic anhydride and hydrogen through a chamber heated to a definite t° and containing a mixed catalyzer under such experimental conditions as ensure that reduction proceeds no further than is necessary for the formation of the aldehyde. This transition from phthalic anhydride (I) to a benzoic aldehyd (III) apparently occurs through the phase of aldehyde acid (II cf. p. 119).

It remained to introduce into the molecule of the phtalic anhydride two hydroxyls either in position 4—5 (IV) or in position 3—4 (V) in order to obtain by means of analogous pyrolysis protocatechin aldehyde in all probability in the first case and with a certain degree of probability in the second, provided the carboxyl of the dioxiphthalic anhydride (V) is subject to reduction in position 1, while the carboxyl is separated from the compound in position 2. Due etherification of the oxyacids previous to reducing pyrolysis or due etherification of the protocatechin aldehyde subsequent to pyrolysis would allow to pass on to the formation of vanilline, burbonal and heliotropine. In the last stages of the synthesis of vanilline and burbonal from ethers of types VII and VIII the issue of reducing pyrolysis would not only depend on the mutual position of hydroxyls and carboxyls, but on the effect produced by free and etherificated hydroxyls on the reducing capacity of carboxyls subordinate to them, as will be obviously seen, for instance, from formula VII, exposing the formation of both vanillin and isovanilline. In the synthesis of heliotropine the mechanism of pyrolysis is simplified and the heliotropine aldehydogenic complex of types VII and IV

should produce heliotropine, while that of types VIII and V only might produce it.

Such is the general outline of the theoreticat scheme I have constructedf or the synthesis of aromatic aldehyds from naphtaline raw materials. The difficult task of methylenating I hope to succeed in solving by reducing carbone phenol ethers which would lower the cost of production.

For the practical realization of these theoretic constructions I have used phthalic anhydride as the initial raw material. The neutral phthalate of sodium was subject to chlorination in water solution with sodium carbonate, and the technical 4-chlorphtalic acid, which was obtained in the shape of a sodium salt and in quantities closely corresponding to the theoretically expected yield, was then converted by an excess of caustic soda at a temperature of 175—165°C, into 4-oxyphtalic acid. In this case the yield of the raw product also closely corresponded to theoretical data. The melting point of the acid purified by cristallisation from water and the melting point of its complete methyl ether have served to show that the acid is identical to the well-known 4-oxyphthalic acid which has already been previously obtained by various synthetic methods. Both the acids were to serve as an intermediary link in the synthesis of dioxyphthalic acids as well as a means of studying on them reducing pyrolysis and the effect produced by substituting agents on the reducibility of carboxyls which depend on them. Experiments for the production of dichlor- and dioxyphthalic acids are now under way.

The information to be found in literature concerning the synthesys of dioxyphthalic acids from carboniferous raw materials is but very scarce. However they are the well-known products of decomposition of certain alkaloid such as, for instance: hydrastic acid (IX), metahemipic acid (X), hemipinic acid (XI), opianic acid (XII) and, finally, normetahemipic acid or 4—5 dioxyphthalic acid (XIII) and norhemipinic or dioxyphthalic acid (XIV) cp. p. 120.

All these acids may be used for the study of reducing pyrolysis, with the exception of opianic acid which may be used for pyrolysis even without reduction. The most valuable of them all is hydrastic acid, which is a ready aldehydogenic piperonal comlpex.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

П. Я. ИВАННИКОВ, А. В. ФРОСТ и М. И. ШАПИРО

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ И ДРУГИЕ СВОЙСТВА ОКИСИ ЦИНКА

(Представлено академиком А. Е. Фаворским 22 IX 1923)

Значительное количество исследований (1, 2, 3, 4, 5, 6) посвящено окиси цинка, как катализатору синтеза метанола. До сих пор, однако, отсутствуют систематические данные о влиянии температуры, при которой катализатор изготовлен, на его свойства. Изучение этого вопроса мы и поставили своей задачей. Наряду с измерением каталитической активности проводились рентгенографические измерения параметров решетки окиси цинка, а также определение размеров кристаллитов рентгенографическим, а также микроскопическим путем, с целью установить связь, между этими свойствами и каталитической активностью.

Процесс приготовления катализатора состоял в осаждении аммиаком гидрата окиси цинка из раствора азотнокислого цинка, тщательном промывании и последующей просушке осадка и, наконец, в прокаливании при температурах 230°, 500°, 700°, 900°, 1100° и 1300°. Прокаленные катализаторы размельчались и просеивались через сита. В работу шла фракция, отсеянная между ситами 20 и 10 меш. Параллельно с повышением температуры прокаливания возрастала твердость окиси цинка. Удельный вес катализатора увеличивался с температурой, как показывает табл. 1.

Таблица 1

Влияние температуры прокаливания на величину зерен, удельный вес и содержание воды в окиси цинка

	Температура прокаливания °C						
	110	230	500	700	900	1100	1300
$A_1 \times 10^4$ см	0.05—2	0.05—2	0.05—2	0.05—2	0.05—2	2.5	10
$A_{ср} \times 10^4$ см	0.8	0.8	0.9	1.4	2.0	2.7	4.5
Уд. вс г/см³	—	1.31	1.22	1.33	1.60	1.87	2.06
% H_2O	2.6	—	—	0.6	0.3	0.0	0.0

Каталитическая активность измерялась по скорости газообразования при разложении паров метилового спирта при различных температурах в приборе того же типа, какой описан в работе Иванникова и Жерко (7).

Эти измерения показали, что наибольшей активностью обладает катализатор, прокаленный при 230°. Окись цинка, прокаленная при 500° работает несколько медленнее. Особенно резко активность падает в интервале 500—900°. Незначительное различие в активности катализаторов,

прокаленных при 230 и 500° следует отнести, повидимому, за счет падения активности первого образца во время самого опыта, продолжавшегося от 30 до 60 мин. при 350 и 400°. Скорость газообразования, как показали наши опыты, лишь незначительно зависит от скорости пропускания паров метилового спирта, что указывает на нулевой порядок реакции, в согласии с данными Дозе (8) и Хюттига и Фегера (2).

Наряду с понижением активности, прокаливание окиси цинка выше 500° влечет также изменение состава продуктов распада CH_3OH. На свежих, активных катализаторах распад идет почти полностью на CO и H_2. На образце, прокаленном при 700° в продуктах распада появляется формалин и метил-формиат, выход которых сильно растет с повышением температуры прокаливания при одновременном снижении выхода CO и H_2. Неверно, однако, было бы отсюда делать вывод об изменении селективной активности катализатора. Варьируя температуру опыта, скорость пропускания паров и утомляя катализатор повторными опытами можно в широких пределах изменять процент разложения метанола. Таким путем можно убедиться, что данному проценту распада отвечает примерно постоянный состав продуктов разложения.

Если принять, как то делают Дозе (8) и Фролич (9), что распад метилового спирта идет по уравнению $CH_3OH \rightarrow H_2 + CH_2O$, а формалин затем распадается по уравнению: $CH_2O \rightarrow CO + H_2$, либо же дает метил формиат $2CH_2O \rightarrow HCOOCH_3$, затем распадающийся по уравнению: $HCOOCH_3 \rightarrow CO + CH_3OH$, $\rightarrow 2CO + 2H_2$, то наблюденное нами поведение катализатора объясняется примерно одинаковым падением его активности ко всем приведенным реакциям.

Так как катализаторы содержали некоторое количество воды, то мы предполагали в них наличие гидратов, которые сказались бы на решетке окиси цинка. Для проверки этого предположения было проведено рентгенографическое исследование по методу Дебая. И теоретический подсчет и наблюдавшееся расхождение результатов позволяют оценить достигнутую точность в 0.1%. Параметры окиси цинка во всех образцах оказались одинаковыми и равными:

$$a = 3.248 \pm 0.002 \text{ Å}; \quad \frac{c}{a} = 1.602 \pm 0.002.$$

Таким образом было установлено, что температура прокаливания никак не изменяет кристаллическую решетку окиси цинка.

Линии на рентгенограммах, снятых с образцов, прокаленных при температурах выше 900°, становились прерывистыми, указывая тем самым на возросший размер кристаллитов. По величине пятен на линиях были оценены размеры отдельных кристалликов, приведенные в табл. 1 в графе A_1.

Размер кристалликов определялся также микроскопом Цейсса с окулярным микрометром. Увеличение составляло около 1000. Наиболее частый в данном препарате размер зерна приведен в табл. 1 в графе $A_{ср}$.

Из таблицы видно, что значительный рост кристаллов начинается лишь при прокаливании выше 900°, в то время как каталитическая активность резко падает уже при прокаливании выше 500°. При более высоких температурах активность падает быстрее, чем общая поверхность катализатора.

Установить связь между общей и «активной» поверхностью катализатора можно будет лишь, изучив изменения величины и характера поверхности точнее и более непосредственно, чем это возможно под микроскопом.

Ближайшей задачей, которую мы себе ставим, является измерение поверхности адсорбционными методами.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ушков В. А., Зимаков Н. В. и Зиновьева Е. Г., Ж. П. Х. **2**, 590, 1931.
2. Hüttig G. F., Feher J., Z. anorg. Ch. **197**, 129, 1931.
3. Hüttig G. F., Kostelitz O. Feher J. Ibid. **198**, 206, 219, 1931.
4. Hüttig G. F., Steiner B. Ibid. **199**, 149, 1931.
5. Hüttig G. F., Kostelitz O. Z. El. Ch. 39, 362, 1933.
6. Hüttig G. F., Rovler H., Kittel H. Ibid. 38, 442, 1932.
7. Иванников и Жерко А. В., Ж. П. Х., 1933.
8. Dohge H., Z. ph. Ch. B. **8**, 159, 1930.
9. Frolich K., Fenske M. R., Quigle D., Ind. Eng. Ch. **20**, 694, 1928.

CHEMIE

ÜBER DEN EINFLUSS DER AUSGLÜHTEMPERATUR AUF DIE KATALYTISCHE AKTIVITÄT DES ZINKOXYDS

Von P. IVANNIKOV, A. FROST und M. SCHAPIRO

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde der Einfluss der Ausglühtemperatur des Hydrats von Zinkoxyd auf die katalytische Aktivität, auf die kristallinische Struktur und auf die Grösse der Kristallite des sich bildenden Zinkoxyds untersucht.

Die katalytische Aktivität wurde auf Grund der Zersetzungsgeschwindigkeit der Methylalkoholdämpfe bestimmt.

Die kristallinische Struktur wurde röntgenographisch nach dem Verfahren von Debye festgestellt.

Die Kristallitengrösse wurde sowohl röntgenographisch als auch unter dem Mikroskop mit Hilfe eines Okularmikrometers gemessen. Beide Verfahren ergaben vollkommen übereinstimmende Resultate.

Die Untersuchung erwies, dass die Aktivität des Zinkoxyds als Katalysator des Metanolzerfalls mit Temperaturerhöhung scharf abnimmt. Das Hexagonalgitter des Zinkoxyds bleibt in den untersuchten Temperaturgrenzen, 110—1300°, unverändert und behält die folgenden Parameter:

$$a = 3.248 \pm 0.002° \text{ A}; \frac{c}{a} = 1.602 \pm 0.002.$$

Die Kristallitengrösse bleibt während des Ausglühens bei 110—500° unverändert, ein rasches Zunehmen beginnt erst bei einer Temperatur von ca. 770°.

Eine Gegenüberstellung der Veränderungen von Aktivität und Kristallitengrsse zeigt, dass das Sinken der Aktivität früher beginnt und rascher verläuft, als die durch Sinterung hervorgerufene Abnahme der Oberfläche.

Hochdruck-Institut.
Leningrad.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

М. Х. ЧАЙЛАХЯН

ОБРАЗОВАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ ХЛОРОФИЛЛА В ЛИСТЬЯХ ОЗИМЫХ И ЯРОВЫХ ЗЛАКОВ.

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 20 IX 1933*)

Эволюция и приспособление озимых и яровых рас культурных растений к различным экологическим условиям в первые фазы развития сказались не только на различном темпе видимых морфологических изменений, но и на динамике внутренних физиологических процессов. Бóльшая приспособленность озимых к низким температурам выявляется в такой направленности этих процессов, которые приводят к бóльшей стойкости плазмы озимых к холоду, к бóльшей морозостойкости озимых. В отношении к свету, точнее к суточной длительности освещения, весьма сокращенной в осенний и зимний периоды, в которые яровые никогда не выращиваются, нельзя было ожидать тождественной напряженности реакций, связанных в первую очередь с ассимиляторной деятельностью растений. Связующим звеном между синтезом органической материи в растительных тканях и энергетическим источником этого синтеза — светом является его сенсибилизатор — хлорофилл. Поэтому первым шагом в выяснении физиологической приспособленности озимых и яровых рас к различной длине и последовательности света представилось исследование потенциальных возможностей накопления хлорофилла в листьях этих двух групп растений.

С целью выяснения предельного содержания и энергии накопления хлорофилла были проведены опыты с большим набором озимых и яровых пшениц, типичных для РСФСР и УССР и ячменей Северного Кавказа и Закавказья. Растеньица выращивались во влажных древесных опилках при температуре 25° С в термостате, имеющем светлое и темное отделения. В светлой части термостата источником света служила лампа в 100 W.

Растеньица развивались исключительно за счет питательных веществ, заключенных в эндосперме семян, и уже в стадии хорошо развитого первого листа, т. е. на 7—8 сутки после посева, исследовались на содержание хлорофилла. Количество его определялось спектроколориметрическим методом в приборе Любименко и Данилова и перечислялось на единицу сырого веса.

Произведенные определения показали, что при выращивании растеньиц на непрерывном электрическом свету листья озимых пшениц накапливают хлорофилла больше, чем листья яровых. Подобные соотношения показали озимые и яровые ячмени. Таким образом, выявилась положительная корреляция между признаками озимости и способности к предельному накоплению хлорофилла. Коэффициент корреляции, высчитанный по формуле Бравэ для пшениц равен $+0.723 \pm 0.078$. Энергия накопления хлорофилла была учтена на отдельных озимых и яровых пшеницах. Этиолированные ростки, выращенные в течение 7 суток в темной половине термостата, затем выставлялись на свет. Через различное число часов экспозиции на свету растеньица исследовались

на количество хлорофилла, накопленного за этот промежуток времени. Общее направление кривых накопления, непревывно повышающихся вплоть до 24-часовой экспозиции, совпадает для яровых и озимых пшениц; но с первых же часов освещения в листьях озимых хлорофилла образуется больше, чем в листьях яровых. Это соотношение сохраняется и в последующие сроки пребывания этиолированных ростков на свету в течение суток, что и является доказательством повышенной энергии накопления у озимых. Указанные факты совпадают с поведением растений при искусственном укорочении дня: на коротком дне количественное содержание хлорофилла в листьях повышается сравнительно с листьями растений нормального природного дня. Поэтому бо́льшая предельная способность и повышенная энергия накопления хлорофилла озимыми есть выработавшаяся в процессе эволюции приспособляемость их к коротким дням осеннего периода, когда проходят первые фазы развития озимых

Обратный образованию — процесс разрушения хлорофилла исследовался на зеленых ростках, помещенных в темноту — на 5—10 суток.

Определения хлорофилла, сделанные для 40 образцов озимых и яровых пшениц, перед внесением в темную половину термостата и после темноты показали количество разрушившегося хлорофилла в процентах от первоначального: для озимых 42—73% и для яровых 73—90%. Различная стойкость хлорофилла у озимых и яровых после действия темноты. В последнем случае корреляция между количеством неразрушенного хлорофилла и признаком озимости равна единице.

Использование выявленных фактов с диагностической целью было испытано, как со стороны образования хлорофилла, так и его разрушения. Неполная корреляция между количеством образованного хлорофилла и признаком озимости предполагает захождение озимых в группу яровых и наоборот. Последнее делает возможным использование этого свойства лишь в комбинации с каким-либо другим признаком, приближенно делящим злаки на 2 группы по озимости. Параллельный учет степени опушенности всходов показал, что первые листья яровых мягких пшениц резко отличаются от озимых большей густотой волосков и их большей длиной — факт, установленный Кулешовым для пшениц Харьковского района (1924).

Лишь отдельные образцы показывают промежуточный характер опушения. Сочетание повышенного образования хлорофилла с меньшей степенью опушенности у озимых и относительно низкого содержания хлорофилла с обильным, подчас войлочным опушением у яровых, явилось более надежным критерием при распознании образа жизни злаков, чем каждый из признаков в отдельности. Определение 40 образцов пшениц, типичных для различных европейских районов РСФСР, УССР и Сибири, было сделано этим методом на семенном материале, полученном из Секции пшениц Всесоюзного института растениеводства.

При сверке со списком через 8 дней после получения семян результаты заключения полностью совпали с действительной принадлежностью пшениц к озимым или яровым формам.

Аддитивное (в диагностическом смысле) действие темноты на разрушение хлорофилла позволяет также и самостоятельное использование количества хлорофилла, как метода определения яровых и озимых. Явление полной корреляции между признаком озимости и количеством хлорофилла в результате последовательной экспозиции растеньиц на свету и в темноте делает это вполне возможным.

Лаборатория биохимии и физиологии
растений Академии Наук.

PLANT PHYSIOLOGY

M. C. ČAILAHJAN

THE FORMATION AND DECOMPOSITION OF CHLOROPHYLL IN THE LEAVES OF WINTER AND SPRING CEREALS

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy of Sciences, the 20. IX 1933*)

The evolution of winter and spring races of cultivated plants and their adaptation to different oecological conditions in the first phases of their development, resulted not only in different rates of visible morphological changes, but also in different dynamics of internal physiological processes. The greater adaptability of winter cereals to low temperatures finds its expression in the fact that these processes lead to a greater resistance of the plasm of winter cereals to cold, to greater resistance of winter cereals to frost. In relation to light, or more exactly the duration of daylight, considerably reduced in autumn and winter, periods when spring cereals are not sown yet, one could not expect identical intensities of reactions connected primarily with the assimilative activity of the plants. The connecting link between the synthesis of organic matter in plant tissues and the source of energy of this synthesis — light, is its sensitizer — chlorophyll. Therefore, the investigation of potential possibilities of chlorophyll accumulation in the leaves of winter and spring races of cultivated plants was considered to be the first step in elucidating the physiological adaptation of these two groups of plants to different durations and successions of light.

In order to ascertain the maximum chlorophyll content and the energy of its accumulation, a large selection of winter and spring wheats, typical ot the RSFSR and USSR, and barleys of the North Caucasus and Transcaucasia was experimented upon. The plantlets were raised in moist sawdust at a temperature of 25° C in a thermostat with two compartments. a light one and a dark one. In the light compartment of the thermostat a lamp of 100 w. was used as a source of light.

The plantlets developed exclusively at the expense of nutritive substances contained in the endosperm of the seeds, and the chlorophyll content was ascertained as early as the stage of the first well-developed leaf, i. e. the 7—8 day after sowing. The quantity of chlorophyll was determined by the spectrocolorimetric method in the Lubimenko and Danilov's instrument, and calculated for a unit of raw weight.

These determinations showed that, when the plantlets were raised in continuous electric light, the leaves of winter wheats accumulated more chlorophyll than those of spring wheats. Winter and spring barleys showed a similar correlation. Thus, a positive correlation between the fact of being a winter cereal and the capacity for a maximum chlorophull accumulation was established. The coefficient of the correlation calculated according to Bravais formula for wheats is equal to $+0.723 \pm 0.078$. The energy of the chlorophyll accumulation was ascertained on individual winter and spring wheats. Etiolated sprouts, which were allowed to grow for 7 days in the dark part of the thermostat, were then exposed to light. After different numbers of hours of exposure to light, the plantlets were tested to asertain the quantity of chlorophyll accumulated during that period of time. The general trend of the accumulation curves coincided for spring and winter wheats. These curves showed a continuous rise for pe-

riods of exposure up to 24 hours. But, from the very first hours of exposure to light, more chlorophyll formed in the leaves of winter wheats than in those of spring wheats. This correlation remained the same during the subsequent periods of the exposure of etiolated sprouts to light in the course of the day, which goes to prove an increased energy of accumulation in winter wheats. The above-mentioned facts coincide with the behaviour of the plants in the course of an artificially shortened day. The qnantitative chlorophyll content in the leaves rises during a short day, as compared with a normal natural day. Therefore, a greater maximum capacity and an increased energy of the accumulation of chlorophyll by winter cereals is their adaptation to the short days of the autumn period, during which the first phases of their development take place.

The process reverse to the formation of chlorophyll, i. e. its decomposition, was investigated on green sprouts placed in the dark for 5—10 days.

The determinations of chlorophyll, made on 40 samples of winter and spring wheat before their being placed in the dark half of the thermostat and after their having remained there for a certain period, showed the quantity of the decomposed chlorophyll in wintor wheats as equal to 42—73% and in spring wheats 73 – 90% of the original quantity of chlorophyll. The difference in the stability of chlorophyll in the dark considerably widens the interval between the contiguous limits of chlorophyll content in winter and spring wheats after the action of darkness. In the latter case, the correlation between the quantity of the undecomposed chlorophyll and the fact of being a winter wheat is equal to a unity.

The utilization of the discovered facts for diagnostic purposes was tried with regard to the formation of chlorophyll as well as with regard to its de omposition. The incomplete correlation between the quantity of chlorophyll formed and the fact of being a winter wheat presupposes an overlapping of winter and spring wheats. It makes the utilization of the above-mentioned property possible only in combination with some other characteristic which divides the cereals roughly into two groups. The parallel observation of the tpubescence of the sprouts showed that the leaves of the soft-kernelledi spring wheats differed markedly from those of winter wheats by a greater density of the hairs and their greater length — a fact established by Kuleshof for the wheats of the Kharkof district (1924). Only some individual samples exhibit an intermediate character of pubescence. The combination of an increased formation of chlorophyll with a lesser degree of pubescence in winter cereals and of a relatively low chlorophyll content with an abundant, occasionally felty pubescence in spring cereal sproved a more reliable criterion in determis ning the mode of life of the cereals than each of these characteristic separately. The determination of the mode of life of forty samples of wheats was made according to this method.

On comparing the results with a list, in eight days after having received the seeds, the conclusions were found to coincide fully with the actual belonging of wheats to winter or spring forms.

The additive (in a diagnostic sense) effect of darkness upon the decomposition of chlorophyll allows also an independent utilization of the quantity of chlrophyll as a method of distinguishing spring forms from winter forms. The complete correlation between the fact of being a winter form and the quantity of chlorophyll, shown by successive exposures of the plantlets to the action of light and darkness, makes it quite possible.

Laboratory of Biochemistry and Plant Physiology.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ИНДУЦИРОВАНИЕ КАУЧУКООБРАЗОВАНИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМИ ЛУЧАМИ

В. А. НОВИКОВ и Э. Х. ГЕРБЕР

(Представлено академиком А. А. Рихтером 23 IX 1933)

Факт наиболее энергичного хода образования каучука на прямом солнечном свете и резкое снижение этого процесса или же полное прекращение его в туманные и пасмурные дни привело к предположению, что каучукообразование в растениях индуцируется светом. Именно, той частью лучей, которые отсутствуют в солнечном свете, рассеянном облаками, и особенно в свете, прошедшем через туман и облака, т. е. лучами ультрафиолетовой части солнечного спектра, которыми обычно так богат свет горных областей. Химическая активность ультрафиолетовых лучей и особенно активность окислительно-восстановительная также заставила обратить особое внимание на значение именно ультрафиолетовых лучей для образования каучука в растениях.

Если ультрафиолетовые лучи производят в растениях какую-либо работу, то они должны ими поглощаться. В растениях имеется целый ряд, как цветных, так и бесцветных веществ, поглощающих ультрафиолетовые лучи. Следовательно, имеется основание предполагать, что ультрафиолетовые лучи будут производить в растениях ту или иную работу, так или иначе сказываясь как на развитии растений, так и на внутриклеточном обмене. Казалось, что стимулирующее или угнетающее действие ультрафиолетовых лучей на растение легче всего установить, учитывая активность энзиматического аппарата, как агентов, играющих в процессах обмена клетки первостепенную роль.

Как показатель изменения активности энзиматического аппарата учитывалась активность каталазы в прорастающих семенах. Семена каучуконосного растения тау-сагыза намачивались 18 час. в дестиллированной воде при температуре +25° С, затем обсушивались фильтровальной бумагой и переносились в кварцевые чашки, и облучались кварцевой ртутной лампой в течение различного времени и при различном расстоянии семян от источника света. После облучения семена проращивались при +25° С в течение 2-х дней, и тогда в них определялась по методу Джолиса активность каталазы.

Первый же опыт показал резко различную активность каталазы в связи с воздействием ультрафиолетовых лучей. Во всех вариантах облучения активность каталазы резко возросла против контрольных — необлученных семян (см. таблицу 1). Наибольшее возрастание активности каталазы наблюдается в случае 1h 30′ облучения при расстоянии от источника света на 80 см (1665.2%) и в случае часового облучения и также на растоянии 80 см (1600.0%).

Резкое возрастание активности энзиматического аппарата, доходящее по каталазе до 16 раз против контроля, говорит за то, что ход превра-

Таблица 1

Продолжительность облучения ультрафиолетовыми лучами	Расстояние от источника света	Активность каталазы	
		В $см^3$ перманганата	В %
Контроль	—	0.65	100
0.5 часа	40 см.	1.25	192.5
0.5	80	0.80	123.1
1.0	40	8.65	1330.0
1.0	80	10.40	1600.0
1.5	40	8.80	1352.3
1.5	80	10.50	1615.2

щения веществ у этих растений пойдет более интенсивно и, может быть, даже несколько иным путем. Следовательно, можно ожидать изменений в ходе образования и накопления каучука, как результат последействия ультрафиолетовых лучей.

Облучение ультрафиолетовыми лучами листьев тау-сагыза и ваточника, предварительно обогащенных сахаром путем центрофугирования их в 3%-м растворе тростникового сахара, привело к тому, что они в темноте на 3%-м сахарозе продолжали образовывать каучук. Листья же обогащенные сахаром и необогащенные, но необлученные каучука в темноте не образовывали, а имевшийся в них каучук пропал. Листья облученные, но не получившие сахара, также каучука не образовывали (см. таблицу 2).

Таблица 2

Обработка листьев		Содержание каучука в % на сухое вещество				
Раствор	Облучение	Тотчас после облучения обработки	Через 1 сутки	Через 2 суток	Через 3 суток	Через 4 суток
Листья тау-сагыза						
Вода	Необлученные	0.75	0.00	0.00	—	—
	Облученные $1^h30'$ на 80 см	0.78	0.00	0.00	—	—
Сахар 3%	Необлученные	0.74	0.00	0.00	—	—
	Облученные $1^h30'$ на 80 см	0.79	1.90	2.03	—	—
Листья ваточника						
Вода	Необлученные	1.63	0.99	0.00	0.15	0.00
	Облученные $1^h30'$ на 80 см	1.98	0.66	0.30	0.00	0.00
Сахар 3%	Необлученные	1.79	1.20	0.40	0.15	—
	Облученные $1^h30'$ на 80 см	1.60	2.11	2.41	4.50	4.09

Исчезновение каучука в темноте в срезанных листьях говорит за то, что каучук потребляется растением, как энергетический материал даже в при сутствии углеводов.

Листья тау-сагыза за 2-е суток после облучения на сахаре увеличили содержание каучука с 0.79% до 2.03%. Листья ваточника за 3-е суток в этих же условиях увеличили содержание каучука с 1.6% до 4.5 %, т. е. в 2.8 раза. Следовательно, ультрафиолетовые лучи индуцируют каучукообразование. В результате этой индукции каучукообразование в присутствии энергетического материала — сахара энергично протекает в темноте в течение нескольких суток, т. е. определенно сказывается последействие ультрафиолетовых лучей.

Если индукция каучукообразования ультрафиолетовыми лучами способна сохраняться длительно, то из облученных набухших семян должны развиваться растения, накапливающие за определенный отрезок времени больше каучука, чем растения выращенные из необлученных семян. В проверку этого предположения был поставлен вегетационный опыт с тау-сагызом. Семена тау-сагыза, намоченные в течение 18 час. в дестиллированной воде и облученные ртутной кварцевой лампой в течение различного времени и на различном расстоянии от источника света, были высеяны в пропарафинированные изнутри деревянные ящики и набитые почвой. Посев был произведен 25 мая, уборка — 10 октября. На протяжении всего вегетационного периода влажность почвы поддерживалась ежедневным поливом по весу при 60% от полной влагоемкости.

Полученные результаты (см. таблицу 3) показали, что в корнях растений тау-сагыза, выращенных из облученных семян, во всех комбинациях облучения накопляется каучука значительно больше, чем в контрольных. В отдельных вариантах облучения содержание каучука в корнях достигает 4.29%, 4.60% и 4.63% против 1.71% в контрольных, т. е. облученные увеличивают накопление каучука почти в 3 раза (см. табл. 3 в англ. тексте на стр. 136).

Накопление каучука за 4.5 месяца вегетации в растениях из облученных семян настолько велико, что даже в условиях Туркестана с значительно большей продолжительностью периода роста растений (посев с осени и уборки в ноябре-декабре следующего года) сеянцы первого года редко достигают этой величины (4.6%) содержания каучука.

Следовательно индукция каучукообразования ультрафиолетовыми лучами способна сохраняться длительно. Следовательно, имеется возможность направления процесса накопления каучука в каучуконосных растениях в производственно желательную сторону. Это представляет колоссальнейшую практическую ценность и должно быть использовано на наших плантациях каучуконосных растений.

Из поведения растений в вегетационном опыте необходимо отметить, что растения из облученных семян (1h, 1h 30′ на 40 и 80 см.) не поражались тлей. Позже сбросили листья и раньше их восстановили. Следовательно при данном облучении вообще повышается жизненный тонус растений.

THE INDUCING OF RUBBER FORMATION IN PLANTS BY ULTRA-VIOLET RAYS

By V. NOVIKOV and E. HERBER

(Communicated by A. Richter, Member of the Academy of Sciences, the 23. IX. 1933)

The fact of the more energetic process of rubber formation under the direct sun rays, and an abrupt reduction of this process, or even its complete cessation, in misty and cloudy days led to the supposition that rubber formation in plants is inducet by light; viz. by that part of the rays which is absent in sunlight diffused by clouds and especially in the light that has passed through mist and clouds, i. e. by the rays of the ultra-violet part of the sun spectrum, which the light of mountainous districts is usually so rich in. The chemical activity of the ultra-violet rays, particularly their oxidizing regenerating activity attracted special attention to the significance of the ultra-violet rays in rubber formation in plants.

If the ultra-violet rays perform any kind of work in plants they must necessarily be absorbed by them in this process. There exists in plants a series of both coloured and colourless substances absorbing the ultra-violet rays. There is consequently ground to suppose that the ultra-violet rays perform one or other kind of work affecting in some way the development of the plants, as well as the intracellular metabolism.

It seemed easiest of all to determine the stimulating and depressing effect of the ultra-violet rays on plants, considering the activity of the enzymotic apparatus as an agent playing the greatest rôle in the process of cell metabolism.

As an indicator of the alteration of the activity of the enzymotic apparatus the activity of the catalase in germinating seeds was taken into consideration. The seeds of the tau-sagyz rubber plant were soaked in distilled water during 18 hours at a t° of + 25° C, then dried by filter paper, placed into quartz basins and exposed to the irradiation of a quartz mercury lamp during different periods of time and at different distances from the source of light. After irradiation the seeds were allowed to germinate at + 25° C for the space of two days and then the activity of the catalase was determined according to the method of Jollys.

Even the first experiment showed a strongly varying activity of the catalase, in connection with the effect of the ultra-violet rays. In all the variants of irradiation the catalase activity increased abruptly in comparison with the controlling non irradiated seeds (see table 1). The greatest increase of the catalase activity is to be observed in the case of 1 h. 30′ of irradiation at a distance of 80 cm (1665.2%) from the source of light and in the case of one hour's irradiation at a distance of 80 cm (1660.0%).

The abrupt increase of the activity of the enzymotic apparatus for the catalase reaching up to sixteen times as much as in the control plants indicates that the process of metamorphosis of substance in these plants will proceed with greater intensity and perhaps even in a different way. We may consequently expect some changes in the process of formation and accumulation of rubber as the result of the post-effect of the ultra-violet rays.

The irradiation by ultra-violet rays of the leaves of the tau-sagyz and Asclepius, preliminarily sugar, saturated by means of centrifugal action in 3% solution of cane sugar caused these plants to continue the forma-

Table 1

Duration of irradiation by the ultra-violet rays	Distance from the source of light	Activity of catalase	
		In cm^3 of permanganate	In p. c.
Control	—	1.65	100
0.5 h.	40 cm	1.25	192.5
0.5	80	0.80	123.0
1.0	40	8.65	1330.0
1.0	80	10.40	1600.0
1.5	40	8.80	1352.3
1.5	80	10.50	1615.2

tion of rubber in the dark in a 3% sucrose-solution. The leaves, both saturated and non saturated in sugar, but non irradiated, not only did not form any new rubber in the dark but even lost the rubber that they had contained before.

The leaves irradiated, but non sugar saturated did not produce any rubber too (see table 2). The appearance in the dark of rubber in the cut leaves proves that rubber is consumed by the plants as a source of energy even in the presence of carbohydrate.

The leaves of tau-sagyz during the two days after irradiation in sugar solution increased their rubber contents from 0.79% to 2.03. The leaves of Asclepius under the same conditions increased their rubber contents in 3 days from 1.6% to 4.5% i. e. 2.8 times. Consequently the ultra-violet rays induce rubber formation. As a result of this induction the rubber formation proceeds with intensity for several days in the dark in the presence of the energy-giving material „sugar", i. e. the post-effect of the ultra-violet rays is clearly manifested.

If the induction of rubber formation by ultra-violet rays is capable to last for a long time, it means that a plant grown from irradiated, soaked seeds must accumulate more rubber in a given time, than plants grown from non-irradiated seeds. To verify this supposition a vegetative experiment was made with tau-sagyz. Tau-sagyz seeds, soaked during 18 hours in distilled water and irradiated by a mercury quartz lamp for different periods of time and at different distances from the source of light were planted in wooden boxes paraffined from inside and filled with soil. The sowing was performed on 25th May, the reaping on 10th October. During all the vegetative period the moisture of the soil was kept up by daily watering in accordance with the weight at 60% of full moisture capacity.

The result obtained (see table 3) showed that rubber accumulates considerably more in the roots of the tau-sagyz grown from irradiated seeds in all combinations of irradiation, than in those of control plants In certain variants of irradiation the rubber contents in the roots attains 4.29%, 4.60% and 4.63% against 1.71% in the control plants, i. e. the irradiated seeds increase the rubber accumulation almost three times.

The accumulation of rubber during 4.5 months of vegetation in plants grown of irradiated seeds is so great, that even under Turkestan conditions with a considerably longer period of plant growth (sowing in autumn and

Table 2

Treatment of leaves		Contents of rubber in % to dry substance.				
Solution	Irradiation	Immediately after irradiation treament	After one day	After two days	After trhee days	After four days
	The leaves of tau-sagyz					
Water	Non irradiated	0.75	0.00	0.00		
Water	Irradiated 1 h. 30′ at 80 cm	0.78	0.00	0.00		
Sugar 3%	Non irradiated	0.74	0.00	0.00		
Sugar 3%	Irradiated	0.79	1.90	2.03		
	The leaves of Asclepius					
Water	Non irradiated	1.63	1.99	0.00	0.15	0.00
Water	Irradiated 1 h. 30′ at 80 cm	1.98	0.66	0.30	0.00	0.00
Sugar 3%	Non irradiated	1.79	1.20	0.40	0.15	
Sugar 3%	Irradiated 1 h. 30′ at 80 cm	1.60	2.11	2.41	4.50	4.09

harvest time in November-December of the following year) of first year seedlings seldom attain such a percentage (4.6%) of rubber contents.

Thus the inducing of rubber formation by ultra-violet rays is capable of being conserved for a long time. It is therefore possible to regulate the

Table 3

Irradiation	Contents of rubber in % for dry substance	
	leaves	roots
Control	1.52	1.71
30′ at 40 cm	1.65	2.90
1 h. at 40 cm	1.60	4.63
1 h. 30′ at 40 cm	1.92	4.29
1 h. 30′ at 80 cm	1.75	4.60

process of rubber accumulation in plants containing rubber in the way desirable for industry. This fact is of immense practical value and must be put to use in our rubber plantations.

It is necessary to note that during the vegetation experiments plants from irradiated seeds (1 h., 1 h. 30′ at 40 cm and 80 cm) were not attacked by aphides. They shed their leaves later and recovered their foliage earlier. Thus the life-tonus of the plants increases at the given rates of irradiation.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

Б. Б. ПОЛЫНОВ

ТИПЫ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ И ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ГЕОМОРФОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

(Представлено академиком А. А. Борисяком 23 IX 1933)

В каждом отдельном случае следует различать остаточные продукты выветривания, скопляющиеся на месте своего образования и подвижные, которые уносятся теми или иными агентами транспорта, и переотлагаются в других местах. Наиболее яркое выражение скопления остаточных продуктов выветривания получает в типичных формах элювия (водораздельные пространства суши), подвижные же в той или иной мере собираются в делювиальных, пролювиальных плащах, аллювии и растворе воды различных водоемов.

Числа третьей строки получены следующим образом:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	Cl'	SO_4''	CO_3''
1.	59.09	15.35	7.29	3.60	2.11	2.97	2.57	0.05	0.15	—
2.	12.80	0.90	0.40	14.70	4.90	9.50	4.40	6.57	11.60	36.50
3.	0.20	0.02	0.04	3.00	1.30	2.40	1.25	100.00	57.00	—

В указанной таблице первая строка чисел представляет средний состав массивных кристаллических пород (1), вторая — состав минеральной части, растворенной в воде рек, системы которых расположены в области массивных пород и грубых продуктов их разрушения (2). В третьей же строке помещены числа, выражающие относительную подвижность (растворимость) элементов, поступающих в раствор речной воды.

Допустим, что в некоторый срок определенная масса горной породы отдает в раствор весь свой хлор. Если бы соединения серы этой породы обладали такой же подвижностью (растворимостью) как и соединения хлора, то количество SO_4, растворенное в речной воде должно составлять 20.25% от минерального остатка (т. е. должно равняться тройному количеству хлора, как это отмечается для состава горных пород). В действительности оно составляет только 11.6%, т. е. сера, выраженная в форме SO_4'' перешла за то же время в раствор в количестве 57% от ее массы, заключенной в горной породе. Этот прием исчисления применен и для других чисел третьей строки. Эти числа, располагаются в четыре порядка, которые должны соответствовать различным фазам выветривания: 1 порядок: хлор (100), сера ($SO_4'' — 57$); 2 порядок: кальций (3.0), натрий (2.4), магний (1.3), калий (1.25); 3 порядок: кремнезем (0.2) и 4 порядок:[1] окись железа (0.04) и глинозем (0.02).

[1] В подавляющем количестве анализов для окиси железа и глинозема дается общая сумма. Поэтому определение более подвижного из полуторных окислов сомнительно.

Итак, первая фаза выветривания должна выражаться в вымывании из элювия (водоразделов) соединений хлора и серы и отложении их в осадках более низких уровней поверхности (плащи склонов, аллювий, воды бассейнов).

Реальное выражение этой фазы можно наблюдать в Сев. Гоби, где поверхности массивов первичных пород одеты элювием, лишенным хлоридов и сульфатов, но зато сохраняющим, образовавшийся путем выветривания углекислый кальций. Расчленяющие эти массивы замкнутые или с ограниченным стоком депрессии обычно заполнены засоленными наносами с периодическими или постоянными хлоридно-сульфатными солеными озерами (3). Во второй фазе элювий должен терять как хлориды, сульфаты, так и вообще соединения щелочных и щелочно-земельных оснований, в том числе и $CaCo_3$ и принимать форму сиаллитной бескарбонатной остаточной коры выветривания, с которой генетически должны быть связаны на более низких уровнях аккумуляции карбоната кальция, а еще ниже и дальше от водоразделов, кроме него, и более подвижных хлоридов и сульфатов. Примеры таких отношений многочисленны. В Северной Монголии сиаллитный элювий покрывает вершины массивов Кентея и Хангая и верхние части склонов, переходя ниже в пролювиальные и делювиальные плащи карбонатного лёсса и еще ниже в засоленный местами речной и озерный иллювий (р. Хара, озеро Ихэ-Тухум-Ноор). В более крупном масштабе это выявляется нашей равниной с ее сиаллитным водоразделом между бассейнами Северного Полярного моря и Черноморско-Каспийским и с отложениями по обе стороны водораздела последовательно карбонатных и хлоридно-сульфатных скоплений. (южно-русский лёсс и лёсс басс. Сев. Двины, причерноморско-каспийские засоленные осадки и засоленные побережья Сев. Полярного моря). Анализы южно-русского лёсса (4), показывая отношения $CaO : Al_2O_3$ близкие к единице, явно подчеркивают, что углекислый кальций в значительной части своей принесен в лёсс, а не образовался в нем in situ путем выветривания. Наконец, последней фазой — должна быть фаза аллитного элювия, из которого выносятся не только хлориды, сульфаты и основания, но и кремнезем силикатов и алюмосиликатов и остаются только полуторные окислы с кварцом. Его конкретными формами являются так наз. латериты, причем работы последнего времени все более убеждают, что типичные формы этих образований — результат весьма длительного процесса, свойственного именно условиям элювия, а на более низких уровнях — террасах и долинах — рядом с латеритными образованиями отлагаются сиаллитные аккумуляции и лишь переотложенные с более высоких мест латериты (5). Теоретически рассуждая, мы должны ожидать, что аллитные водоразделы должны быть генетически связаны с серией континентальных отложений, расположенных в определенной последовательности по мере удаления от водораздела и понижения поверхности, а именно: сиаллитные аккумуляции, карбонатные и хлоридно-сульфатные. В действительности примеры таких отношений весьма редки, ибо аллитные водоразделы, по понятным причинам, свойственны странам интенсивного выветривания — влажным тропическим, где обилие воды уносит в морские бассейны и хлориды, и сульфаты, и карбонаты. Однако, полное приближение к такой схеме дает бассейн Ганга. Здесь начиная от латеритного элювия на останцах плато (6), мы наблюдаем все формы аккумулятивной коры выветривания до хлоридно-сульфатной в дельте Ганга включительно. Итак, основными формами коры выветривания являются:

I. Остаточные: а) аллитная, б) сиаллитная, в) обизвесткованная.

II. Аккумулятивные: а) сиаллитная, б) карбонатная и в) хлоридно-сульфатная.

Все эти формы связаны между собой генетически и эта связь отражается в зависимости их расположения от геоморфологических условий. Эту зависимость можно формулировать следующим образом:

I. Остаточная обеизвесткованная кора выветривания сопрягается с расположенной на более низких уровнях аккумулятивной хлоридно-сульфатной, причем солесборной областью для хлоридов и сульфатов служит вся толща как остаточной, так и аккумулятивной коры выветривания, слагающая водосборную площадь (Гобийский тип).

II. Остаточная сиаллитная кора выветривания сопрягается с расположенной на более низком уровне аккумулятивной карбонатной и на еще более низком хлоридно-сульфатной, при этом вся толща сиаллитной служит областью питания для карбонатных аккумуляций, а для питания хлоридно-сульфатной к ней прибавляется и карбонатная кора выветривания (северо-монгольский тип).

III. Остаточная аллитная кора выветривания сопрягается с расположенными в последовательности обозначений на более низких уровнях аккумулятивными: сиаллитной, карбонатной и хлоридно-сульфатной. Аккумулятивная сиаллитная должна, повидимому, отличаться от остаточной сиаллитной тем, что в первой будут преобладать глины типа аллофанов, а во второй остаточные — типа каолинита.

Приведенные положения представляют собой отнюдь не универсальные законы распределения продуктов выветривания, но формулируют зависимость лишь одного порядка — зависимость распределения их от геоморфологических условий. Действительное распределение их, равно как и состав, много сложнее, ибо помимо геоморфологии обусловливается климатическими и историко-геологическими моментами. Однако, подтвержденные примерами, выведенные закономерности впервые объясняют ряд явлений в распространениях современных и древних продуктов выветривания и при дальнейшем развитии должны сыграть некоторую роль как в учении о выветривании, так и в географии почв.

Почвенный институт им. В. В. Докучаева
Академии Наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Ферсман. Геохимия России. Пгр. 1922. (Сделаны перечисления на катионы серы на SO_4'').
2. F. W. Clarke. The data of Geochemistry. 5-th ed. Washington. D. C. 1924. [Среднее из 30 (средних) анализов].
3. Н. П. Лебедев и Ю. С. Неуструев. Мат. Ком. по иссл. Монг. и Тувинск. Нар. Респ. Изд. АН, 1930, вып. 9.
4. Проф. В. И. Крокос. Журнал Науково-досл. кат. м. Одесси, т. II. № 4. 1926. В таблицах $CaCO_3$ исчислен отдельно от CaO связанного в силикатах.
5. Б. Полынов, В. Романов и О. Грабовская. Тр. Почв. инст. АН, т. VIII, вып. 4, 1933.
6. З. Ю. Шокальская. О почвах Индии. Contributions to the knowledge of the Soils of Asia, 2. L. 1932.

DIE VERWITTERUNGSGESTEINSTYPEN UND DEREN VERTEILUNG NACH DEN GEOMORPHOLOGISHEN VERHÄLTNISSEN

VON B. B. POLYNOV.

(*Vorgelegt von A. A. Borissiak, Mitglied der Akademie, d. 23 IX 1933*)

ZUSAMMENFASSUNG

I. Die restlichen verkalkten Verwitterungsgesteine gehen in die nidrieger gelegenen akkumulativen Chlorsulfatablagerungen über, wobei als salzsammelndes Gebiet für Chloride und Sulfate die ganze Schicht der restlichen und der akkumulativen Verwitterungsgesteine dient, aus der die Wasserabflussfläche besteht (Gobi-Typus).

II. Die restlichen siallitischen Verwitterungsgesteine gehen in die auf einem niedrigeren Niveau gelegenen akkumulativen Karbonatablagerungen und die noch niedriger gelegenen Chlorsulfatablagerungen über, wobei die ganze Schicht der Siallitgesteine das Gebiet bildet, welches die Karbonatakkumulationen speist; die Chloridsulfatablagerungen werden ausserdem noch von den Karbonatverwitterungsgesteinen gespeist (Nordmongolischer Typus).

III. Die restlichen Allitwerwitterungsgesteine gehen in die auf niedrigeren Niveaus gelegenen, folgerichtig bezeichneten Akkumulationsablagerungen über: die siallitischen, die verkalkten und die chlorsulfatischen.

U. Dokutschajew-Institut für Bodenkunde der Akad. d. Wiss. d. USSR

Цена 1 руб. 50 коп.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

Д. И. ЕРОШКИН

О СПЕКТРЕ ПОЛЯРНОЙ И ЭКВАТОРИАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ЮПИТЕРА

(Представлено академиком А. А. Белопольским 10 X 1933)

Почти перпендикулярное расположение оси вращения относительно плоскости орбиты делают крайне различным фотохимический режим полярной и экваториальной областей Юпитера. Термохимические условия могут быть различны или нет в зависимости от того, какую роль играет смешивание газов различных поясов, что связано со стадией образования коры. Сравнение спектра полюса и спектра экватора может представлять интерес для характеристики температурного распределения по широте. Настоящая заметка содержит опыт такого сравнения.

Метод сравнения был следующий: при положениях Юпитера симметричных относительно меридиана, на одной пластинке, с одинаковой экспозицией снималось два спектра, полюс и край экватора. В обоих случаях щель устанавливалась касательно к краю планеты. Влияние характерных полос (которые вообще стушевываются к краю планеты) исключалось, так как последние не попадали на щель. Таким образом наша задача существенно отличалась от задачи Н. Ф. Бобровникова (1).

Не имея в своем распоряжении необходимого инструмента, я обратился к профессору Г. А. Шайну (Симеиз), который любезно получил специальные снимки на 40″ рефлекторе Симеизской обсерватории и предоставил мне следующий материал, за который я приношу ему сердечную благодарность.

Дата	Экспозиция	Объект	Область сравнения
26 III 1933	50 мин.	Сев. полюс	4000—6200 A
26 III 1933	50 „	Экв. Вост. Край	4000—6200 A
25 IV 1933	70 „	Сев. полюс	3900—6600 A
25 IV 1933	70 „	Экв. Вост. Край	3900—6600 A

Материал получен на спектрографе с дисперсией 80 A в 1 мм при щели 0.045. Обе пары спектров были пропущены на микрофотометре Моля по две кривых на одну бумагу, так что обе кривые налагались друг на друга совпадая во всех местах, за исключением тех, где имело место действительное различие.

Результаты получились следующие:

1. Интенсивность непрерывного спектра в области 3900—6350 можно считать одинаковой и на полюсе и на экваторе.

2. Контур полосы 6191 одинаков на полюсе и на экваторе как это уже отмечалось в пределах $\pm 40°$ Elvey and Fairley (2).

3. В участке 6350—6560 поглощение более сильно на экваторе. Максимум расхождения приходится на 6380—6450, т. е. на ту область, где находится полоса аммиака (заключение основывается на одной паре спектров).

4. Контур линии 4861 (H_β) неодинаков на полюсе и экваторе. Близ полюса линия тоньше и менее глубока.

Ввиду недостаточности материала мы ограничимся здесь лишь этими качественными указаниями.

Если меньшее поглощение в области 6400—6450 A связано с уменьшением количества аммиака близ полюса, то этот факт находится в естественном согласии с тем, что количество аммиака на Сатурне меньше, чем на Юпитере (3). В таком случае здесь играет роль все-таки существующая некоторая разница температурных условий.

К изменению контура линии 4861 следует отнестись со вниманием, так как в спектре Урана и Нептуна здесь имеется сильная неотождествленная полоса. В связи с тем, что большая часть спектра целиком идентична и на полюсе и на экваторе, вряд ли можно ожидать не одинаковую протяженность атмосферы Юпитера над полюсом и над экватором (эллипсоидальная атмосфера).

Изложенный материал позволяет думать, что перенос теплоты с экватора на полюс выполняется атмосферными течениями Юпитера и играет существенную роль в жизни этой планеты. Разность температур атмосферы на полюсе и экваторе вероятно не более разности температур на Юпитере и Сатурне, т. е. 15°.

Комиссия по исследованию солнца
Академии Наук

ASTRONOMIE

ÜBER DIE SPEKTREN DES POLAREN UND DES AEQUATOREALEN GEBIETE VON JUPITER

Von D. EROPKIN

(Vorgelegt von A. Belopolsky, Mitglied der Akademie d. 10 X. 1933)

Die nahezu senkrechte Lage der Rotationsaxe zur Bahnebene bei Jupiter hat eine radikale Verschiedenheit der photochemischen Verhältnisse zwischen Polar-und Äquatorialgebit zur Folge. Die thermochemischen Verhältnisse können abweichend sein oder nicht, je nach dem wie die Vermengung dar zu verschiedenen Zonen gehörigen Gasmassen sich auswirkt, was wiederum vom zurzeit erreichten Stadium der Rindenbildung abhängt. Es könnte zur Charakterisierung der Temperaturverteilung nach der Breite von Interesse sein, eine Vergleichung der Spektren von Pol und Äequator anzustellen. Vorliegende Notiz bietet einen Versuch dazu. Bei der Vergleichung wurde nachstehende Methode befolgt: für dem Meridian gegenüber symmetrische Lagen des Jupiter wurden auf einer Platte je zwei Spektren, von Pol und Äquatorealrand, mit gleichen Expositionszeiten aufgenommen. In beiden Fällen wurde der Spalt tangentiell zum Scheibenrande eingestellt. Der Einfluss der bezeichnenden Streifen (welche überhaupt gegen den Rand der Planetenscheibe hin verwaschen werden) wurde ausgeschlossen, indem selbige auf den Spalt nicht gerieten. So unterschied sich denn unsere Aufgabe ganz wesentlich von derjenigen N. Bobrovnikovs (1).

Da mir kein passendes Instrument zu Verfügung stand, wandte ich mich an Prof. G. Schain (Simeïs), welcher so freundlich war, spezielle Aufnahmen am 40-zölligen Reflektor für mich zu erhalten. Für Überlassung

des im nachfolgenden angegebenen Materials bin ich ihm zu herzlichem Danke verpflichtet.

Datum	Expositionszeit	Objekt	Vergleichungsgebiet
26 III 1933	50 Min.	Nordpol	4000—6200 A
26 III 1933	50 „	Äquat. Östl. Rand	4000—6200 A
25 IV 1933	70 „	Nordpol	3900—6600 A
25 IV 1933	70 „	Äquat. Östl. Rand	3900—6600 A

Die Aufnahmen wurden mit einem Spektrographen von 80 A pro 1 mm Dispersionsvermögen bei 0.045 Spaltweite erhalten. Beide Paar Spektren wurden am Moll'schen Mikrophotometer zu je zwei Kurven auf ein Blatt Papier projiziert, so dass sie einander zu überlagern kamen und dabei überall koinzidieren mussten mit alleiniger Ausnahme der Punkte, wo tatsächliche Differenzen vorlagen.

Wir kamen zu nachfolgenden Ergebnissen:

1. Die Intensität des kontinuierlichen Spektrums kann in dem Gebiete 3900—6350 A als gleichgross für Pol und Äquator angenommen werden.

2. Der Umriss von Streifen 6161 bleibt sich gleich am Pol und am Äquator, wie dieses schon innerhalb ± 40° von Elvey und Fairley (2) hervorgehoben wurde.

3. Auf der Strecke 6350—6560 ist die Absorption am Äquator stärker. Das Maximum der Abweichung entfällt auf die Strecke 6380—6450, d. i. auf das Gebiet, in welchem der Ammiakstreifen sich befindet (diese Feststellung beruht allerdings blos auf einem Spektrenpaar).

4. Der Umriss von Linie 4861 (H_β) gestaltet sich verschieden am Pol und am Äquator. Nahe dem Pol wird die Linie feiner und weniger tief.

In Anbetracht der Unzulänglichkeit des Tatsachenmaterials beschränken wir uns hier auf diese qualitativen Hinweise.

Wenn die geringere Absorption im Gebiete 6400—6450 A mit der Abnahme des Ammiakgehalts am Pole verbunden ist, so befindet sich diese Tatsache auch in natürlichem Einklange damit, dass der Ammiakgehalt auf Saturn geringer ist als auf Jupiter (3). So gehört denn hier eine gewisse Rolle einer immerhin vorhandenen Verschiedenheit der Temperaturverhältnisse.

Die Änderung des Umrisses von Linie 4861 verlangt besondere Berücksichtigung, da hier in den Spektren des Uranus und des Neptun ein starker nicht identifizierter Streifen vorhanden ist. Angesichts der im grössten Teil des Spektrums konstatierten Identität für Pol und Äquator lässt sich kaum eine wesentlich verschiedene Ausdehnung der Jupiteratmosphäre über Pol und Äquator (ellipsoidale Atmosphäre) annehmen.

Der dargelegte Tatbestand berechtigt uns zur Auffasung, dass die Wärmeübertragung vom Äquator nach dem Pol auf Jupiter durch die atmosphärischen Strömungen besorgt wird und eine wesentliche Rolle im Leben dieses Planeten spielt. Die Temperaturdifferenz zwischen Pol und Äquator dürfte unseres Erachtens die Temperaturdifferenz zwischen Jupiter und Saturn, d. i. ca. 15° nicht übersteigen.

Kommission für Sonenforschung
der Akademie der Wissenschaften

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

(1) P. A. S. Pacific 45, 177. 1933. (2) Elvey and Fairley. Astrophys. Journ. 75, 373, 1932. (3) K. Wildt, Veröff. Univers.-Sternwarte. Göttingen, № 22.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ФИЗИКА

И. М. ФРАНК

ОКИСЛЕНИЕ ПАРОВ РТУТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 23 X 1933*)

Если в смеси паров ртути с кислородом (при упругости O_2 порядка 0.1 мм) возбуждать атомы ртути линией 2537 Å, то, как известно, идет реакция. Упругость кислорода уменьшается, и на стенках сосуда выпадает осадок HgO (1,2). Наблюдая реакцию при атмосферной упругости кислорода, Дикинсон и Шерриль (3) показали, что одновременно с окислением ртути происходит образование значительных количеств озона (более 7 молекул на один атом Hg).

Наличие одновременно обоих этих процессов можно объяснить допущением, что реакция происходит по следующей, энергетически возможной схеме:

$$\begin{aligned} Hg^* + O_2 &\rightarrow Hg + O_2^* \\ O_2^* + O_2 &\rightarrow O_3 + O \\ O_3 + Hg &\rightarrow HgO + O_2 \end{aligned} \qquad \text{(I)}$$

где O_2^* колеблющаяся молекула в состоянии $^3\Sigma$ или $^1\Sigma$. Принципиально возможна и схема реакции предложенная Загулиным и Лейпунским:

$$Hg^* + O_2 = HgO + O.$$

Освободившийся атом O, соединяясь с O_2, также будет давать озон. Однако в этом случае на каждый окисляющийся атом ртути может получиться только одна молекула O_3, и следовательно для объяснения опыта Дикинсона и Шерриля придется делать специальные допущения о ходе реакции при больших упругостях. Схема I свободна от этого недостатка. Естественно поэтому пытаться применить именно ее для объяснения хода реакции. Результаты полученные в настоящей работе хорошо укладываются в эту схему.

Наблюдение реакции производилось манометрическим путем, либо по уменьшению упругости кислорода, либо с помощью восстановления образовавшегося при реакции HgO. Особенность установки состояла в том, что благодаря малости реакционного сосуда и близости поверхности жидкой ртути насыщение реагирующей смеси парами ртути было обеспечено при всех упругостях кислорода. Возможно, что именно этим объясняется некоторое различие полученных результатов от результатов других авторов.

Результаты наблюдений сводятся к следующему. Реакция окисления идет под действием резонансной линии ртути, как при малой упругости кислорода, порядка 1 мм, так и при упругостях O_2 порядка нескольких см. При упругостях кислорода меньших 1 мм и толщине поглощающего слоя 2 см, при которых поглощение ультрафиолетового света кислородом

практически отсутствует, реакция получается только при действии ртутной дуги с магнитом и охлаждением. Устранение коротких длин волн (< 2000 Å) не влияет на скорость реакции, а уменьшение интенсивности резонансной линии вызывает пропорциональное уменьшение ее скорости. Отсюда следует, что при малых упругостях O_2 возникновение реакции обязано исключительно возбуждению атомов ртути.

При упругостях кислорода превышающих 1 см реакция получалась и при действии ультра-фиолетового света на кислород. Реакция наблюдалась при возбуждении линиями алюминия 1860 Å, 1935 Å и 1990 Å, под действием которых, как известно, происходит образование озона. Таким образом при наличии озона присутствие возбужденных атомов ртути для хода реакции не обязательно.

Помещая в различных частях реакционного сосуда поверхность жидкой ртути, являющейся реагентом на озон, удалось показать, что образование озона происходит во всех случаях, когда наблюдается реакция. Концентрация озона при этом наибольшая в освещаемой части сосуда и убывает по мере удаления от нее. Совершенно также распределяется и налет HgO, осаждающийся при реакции на стенках сосуда.

Фотохимическая лаборатория
Гос. Оптического Института. Ленинград.

PHYSIQUE

OXYDATION OF MERCURY VAPOR UNDER THE ACTION OF ULTRA-VIOLET LIGHT

By J. FRANK

(Communicated by S. Wawilow, Member of the Academy, the 23, X. 1933)

It is known that a reaction takes place within a mixture of mercury vapor and oxygen, when the mercury atoms are exited with the line 2537 Å. The oxygen pressure then diminishes and a layer of HgO appears on the walls of the vessel (1,2). Studying this reaction at atmospheric pressures of oxygen Dickinson and Sherill (3) proved that together with the oxydation of mercury large quantities of ozone are formed. (More than 7 molecules of O_3 to each Hg atom.). The simultaneous occurrence of both these processes suggests the following reaction mechanism:

$$\begin{aligned} &Hg^* + O_2 \rightarrow Hg + O_2^* \\ &O_2^* + O_2 \rightarrow O_3 + O \\ &O_3 + Hg \rightarrow HgO + O_2 \end{aligned} \qquad \text{(I)}$$

where O_2^* denotes an excited vibrating O_2 molecule in the state $^3\Sigma$ or $^1\Sigma$.

Another possible scheme of reaction was proposed by Leipunsky and Sagulin, namely:

$$Hg^* + O_2 \rightarrow HgO + O \qquad \text{(II)}$$

Reacting with O_2 molecules these free O atoms, will also produce ozone. But in this case only one ozone molecule will be formed to each Hg atom, so that to explain the experiments of Dickinson and Sherill spe-

cial assumptions must be made about the reaction mechanism at high pressures of oxygen. Scheme I is free from this defect, it is therefore reasonable to adopt it as representing the reaction mechanism. The results obtained in the present work are also in complect agreement with this scheme.

In the present work the course of the reaction was determined either by decrease of O_2 pressure, or by thermal decomposition of the HgO formed, both measured manometrically. The experimental arrangement differed from that used in previous investigations: the volume of the reaction vessel was small and illumination was produced near the surface of the liquid mercury, so that saturation with Hg vapor was secured for all pressures of oxygen. This explains perhaps certain differences between the values obtained by us and the results of other authors.

The observed facts are as follows: oxydation under the action of the Hg resonance line proceeds at low pressures of O_2 (range 0.1 mm), as well as at pressures of the order of cm and more. At pressures lower than 1 cm and an absorbing column of 2 cm long, when the absorption of ultra-violet light by O_2 can be neglected, the reaction proceeds only under the action of a water cooled Hg lamp with a magnet. Removal of short wave-lengths from the exciting light has no influence on the rate of the reaction, but when the resonance line is weakened, the reaction velocity diminishes proportionally. This proves, that under these conditions the reaction is originally started by excited Hg atoms.

If the part played by these atoms consists only in activating the oxygen molecules, the production of ozone is inevitable. And inversely, the reaction must begin if ozone is present in the vessel. Indeed, at pressures of O_2 exceeding I cm oxydation was observed when only O_2 molecules were excited by short wave ultra-violet light. The most effective lines were the Al spark lines 1860, 1935 and 1990 Å, which are known to induce the formation of O_3. Therefore, to start the oxydation excited Hg atoms are not needed provided that O_3 molecules are already present.

By placing a surface of liquid mercury (as a reagent for O_3) in different parts of the vessel, it was shown, that the reaction is always accompanied by O_3 formation. The concentration of ozone and also the rate of condensed HgO molecules are greatest in the illuminated parts of the vessel.

Photochemical. Laboratory
of the Optical Institute. Leningrad.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. W. A. Noyes. J. Am. chem. Soc. **49**, 3100, 1927.
2. A. Leipunsky und A. Sagulin Zs. phys. Chem. **1**, 362, 1928; **3**, 215, 1929.
3. R. Dickinson and M. Sherill. Proc. Nat. Acad. **12**, 175, 1926.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

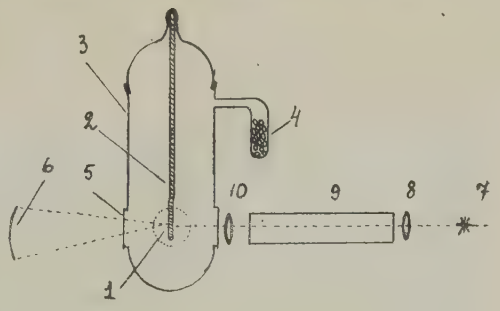
М. Л. ВЕЙНГЕРОВ

О НОВОМ ПРИБОРЕ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ РАДИАЦИИ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 17 IX 1933)

В физическом журнале Советского Союза был описан новый радиометр, основанный на принципе биметаллического термометра (1). Этот давно известный принцип удалось настолько усовершенствовать, что новым прибором можно измерять чрезвычайно слабую радиацию.

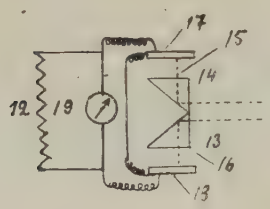
Целью настоящей статьи является описание того, что было сделано после напечатания указанного выше сообщения. Устройство прибора заключается в следующем. Пластинка кварца, шириной 0.2 мм, длиной 10 мм, толщиной примерно 1 μ, путем испарения покрыта слоем висмута примерно той же толщины. Испарение производится таким образом, чтобы наружная поверхность висмута получилась черной. Двуслойная пластинка (*1*, фиг. 1) одним своим концом приклеена к стержню *2*, укрепленному в запаянном и откачанном сосуде *3*. Остатки воздуха забираются углем *4*, охлаждаемым жидким воздухом. Чувствительность описываемого индикатора в высокой степени зависит от качества вакуума. Радиация концентрируется на двуслойную пластинку через окошко *5* с помощью вогнутого зеркала *6*. Это зеркало может быть точно отъюстрировано приспособлением, не показанным на чертеже. Чувствительность различных мест пластинки различна; поэтому радиацию следует концентрировать на самое чувствительное место, находимое опытом. Под действием радиации пластинка изгибается; изгиб, являющийся функцией интенсивности радиации, можно наблюдать различными способами. В первых опытах изгиб наблюдался нами в микроскоп, а теперь было применено световое реле следующего устройства.



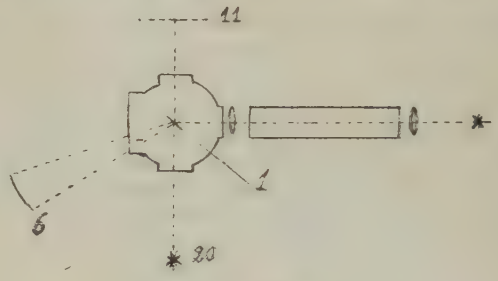
Фиг. 1. — Abb. 1.

Свет, идущий от лампочки *7*, питаемой аккумуляторами, собирается линзой *8* в параллельный пучек и проходит через водяной фильтр *9*, задерживающий тепловые лучи. Двуслойная пластинка повернута по отношению к оптической оси системы на 45°, так что часть лучей отражается под углом 90° (фиг. 3). (Отражение происходит от зеркального слоя висмута, прилегающего к кварцу). Линза *10* дает изображение источника света — раскаленной спирали — в плоскости *11*; ось спирали горизонтальна. Это изображение падает на две призмы *13* и *14*, составленные своими ребрами. Таким образом через грани *15* и *16* выходят два пучка света, которые падают затем на селеновые фотоэлементы *17* и *18*, включенные навстречу друг другу через гальванометр *19* (фиг. 2). Призмы

вместе с фотоэлементами могут перемещаться с помощью особого устройства вверх и вниз и их можно так устанавливать, чтобы фототоки компенсировались.[1] Когда на двуслойную пластинку падает радиация, пластинка нагревается, изгибается, изображение светящейся спирали смещается, и компенсация нарушается. Для правильного функционирования радиометра существенно, чтобы лампочка *7* не была черезчур сильной, во избежание излишнего нагревания. Поэтому выгоднее работать со слабыми освещенностями фотоэлементов, а отклонения гальванометра *19*, малые из-за слабости фототока, увеличивать с помощью второго фоторелэ, не изображенного на чертеже. Окончательным индикатором служит связанный с этим фоторелэ гальванометр, тоже опущенный на рисунке. Если интенсивность инфракрасной радиации, падающей на пластинку, не слишком



Фиг. 2. Abb. 2.



Фиг. 3. Abb. 3.

велика, то показания гальванометра ей пропорциональны. Можно применять также и нулевой способ, который заключается в следующем. Лампочка *20* (фиг. 3), питаемая аккумуляторами создает своей радиацией некоторое постоянное нагревание, а следовательно и постоянный изгиб пластинки. Если на пластинку начинает падать радиация подвергаемая измерению, то пластинка изогнется, и фоторелэ повернут рамки гальванометров. Отодвиганием лампочки *20* можно привести радиометр к прежнему состоянию, и из двух ее положений вычислить относительную интенсивность падающей радиации.

Чувствительность описанного радиометра характеризуется тем, что при освещении свечей Гефнера, помещенной на расстоянии 1 м, одному мм^2 воспринимающей поверхности зеркала соответствует отброс гальванометра равный 3000 мм, при этом колебания около нулевого положения не превышают 0.5 мм. Окошко, через которое на двуслойную пластинку попадает радиация, было изготовлено из кварца. Недавно Аббот тоже описал радиометр, основанный на принципе биметаллического термометра (2). Чувствительность прибора Аббота при тех же условиях — 80 мм. Устойчивость нуля к сожалению не указана.

Анализ действия описанного радиометра, подсчет наиболее выгодных размеров двуслойной пластинки и оценка значения флуктуаций, которые как известно обусловливают предел возможного увеличения, будут даны в статье, которая будет напечатана в „Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion".

[1] Высокочувствительные селеновые фотоэлементы были изготовлены в Центральной радиолаборатории Б. А. Остроумовым и В. Н. Лепешинской. Разделение в дифференциальном фотоэлементе светового пучка с помощью призм было предложено Б. А. Остроумовым.

Гос. Оптический Институт
Ленинград.

ÜBER EIN STRAHLUNGSMESSGERÄT

Von M. VEINGEROV (M. Weingeroff)

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 17 IX 1933*)

In der Physikalischen Zeitschrift der Sowjetunion wurde ein neues Radiometer beschrieben, welches auf dem Prinzip des Bimetallthermometers beruht. Es ist uns nun im weiteren gelungen die Anwendung dieses altbekannten Prinzips so auszugestalten, dass das Radiometer die Messung von äusserst schwacher Strahlung ermöglicht.

Vorliegende Notiz bezweckt die Weiterentwicklung des Instrumentes seit Erscheinen obigen Berichtes darzustellen. Der Apparat ist in nachfolgender Weise gebaut: eine Quarzplatte (Dicke 1 bis 2 μ, Breite 0.2 mm, Länge 10 mm) ist auf einer Seite mit einer Wismutschicht überzogen. Letztere ist ebenfalls 1 bis 2 μ dick und wird durch Verdampfen hergestellt. Die Verdampfung wird unter solchen Bedingungen ausgeführt, dass die Aussenseite der Schicht schwarz wird. Lamelle 1 (Abb. I) ist mit einem Ende an den Stab *2* befestigt, der sich in einem evakuierten und abgeschmolzenen Glasgefäss *3* befindet. Gasreste werden durch die mit flüssiger Luft abgekühlte Kohle *4* absorbiert. Die Empfindlichkeit des Empfängers ist in hohem Grade vom Gasdruck abhängig. Die Strahlung wird mit Hilfe eines Hohlspiegels *6* durch das Fenster *5* auf die Lamelle konzentriert. Mit Hilfe einer auf unserer Abbildung nicht angegebenen speziellen Vorrichtung kann der Spiegel genau justiert werden. Da die Empfindlichkeit der Lamelle davon abhängt, auf welche Stelle derselben die Strahlung konzentriert wird, so ist es notwendig diese empfindlichste Stelle experimentell ausfindig zu machen. In den ersten Versuchen, die im erwähnten Berichte beschrieben sind, wurde die Verschiebung des Lamellenendes mikroskopisch beobachtet; späterhin wurde eine auf Abbildungen *2* und *3* schematisch dargestellte Lichtrelaisanordnung eingebaut. Das Licht einer mit Akkumulatorenbatterie gespeisten Lampe *7* wird durch Linse *8* parallel gemacht und durch einen zum Absorbieren der Wärmestrahlung dienenden Wasserfilter *9* gelassen.

Lamelle *1* ist gegen die optische Axe um 45° geneigt (Abb. 3). Die an den Quarz angrenzende Seite der Wismutschicht ist spiegelnd und reflektiert ein Teil des Lichtes seitlich ab; die Linse *10* projiziert das Bild der Lichtquelle *7* — einer leuchtenden Wolframspirale — auf die in der Fläche *11* horizontal liegende Trennlinie von zwei Prismen *13* u. *14* (Abb. 2). Die Axe der Spirale ist horizontal. Auf solche Weise treten aus den Flächen *15* und *16* zwei Lichtbündel, welche auf die im Galvanometerkreise *19* gegeneinander geschalteten Selenphotozellen *17* und *18* fallen.

Die Prismen und Photozellen können durch eine spezielle Vorrichtung nach oben oder nach unten verschoben werden und lassen sich so justieren, dass die Photoströme kompensiert werden. Wird die Lamelle bestrahlt, so folgt darauf Erwärmung und Verbiegung, das Bild der Leuchtspirale verschiebt sich und die Kompensation wird aufgehoben. Für die richtige Wirkung des Radiometers ist es von Bedeutung, dass die Lampe *7* nicht von grosser Intensität sei, da sonst eine unerwünschte Erwärmung der Lamelle stattfinden kann. Deswegen ist es vorteilhaft mit schwacher Beleuchtung der Photozellen zu arbeiten und die wegen der Schwäche der Photoströme

geringen Ausschläge des Galvanometers *19*,[1] durch ein zweites Photorelais mit einem zweiten Galvanometer (auf Abb. nicht angegeben) zu verstärken. Wenn die Intensität der Strahlung nicht zu gross ist, werden die Ablenkungen beider Galvanometer derselben proportional sein. Es kann auch eine Nullmethode angewandt werden, die darin besteht, dass eine mit Akkumulatorenbatterie gespeiste Lampe *20* durch ihre Strahlung eine konstante Erwärmung und entsprechende Verbiegung erzeugt. Fällte die zu messende Strahlung auf die Lamelle, so erfährt letztere eine stärkere Verbiegung und die Photorelais bewirken einen Ausschlag der Galvanometer. Durch Verschiebung der Lampe *20* kann das Messinstrument in die Null-Lage zurückgeführt werden. Die zu messenden Intensitäten werden aus den zwei Lagen der Lampe berechnet.

Die Empfindlichkeit des Instrumentes wird dadurch charakterisiert dass einem Quadratmillimeter der Empfangsfläche des konzentrierenden Hohlspiegels ein Ausschlag von 3000 mm entspricht, bei Bestrahlung durch eine Hefnerkerze auf 1 m Entfernung. Die Schwankungen des Nullpunktes bleiben unter 0.5 mm. Das Fenster war aus Quarz hergestellt.

Kürzlich hat C. G. Abbot (2) ein Radiometer gebaut, das er Campometer benannte, welches ebenfalls auf dem Prinzip des Bimetallthermometers beruht. Die Empfindlichkeit des Abbot schen Apparates beträgt 80 mm, auf ein mm^2 der Empfangfläche bei denselben Bedingungen wie oben. Leider sind die Nullschwankungen im Berichte von Abbot nicht angegeben.

Die Theorie des beschriebenen Apparates, die Berechnung der günstigsten Abmessungen der Lammelle und die Rolle der Brownschen Schwankungen, welche bekanntlich die Grenze der möglichen Verstärkung bestimmen, werden in einer demnächst in der Physikalischen Zeitschrift der Sowjetunion zu erscheinenden Arbeit eingehend erörtert.

Staatl. Optisches Institut.
Leningrad.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

1. M. Weingeroff. Phys. Ztschr. d. Sowjetunion, B. 1, H. 2, S. 304, 1932.
2. C. G. Abbot. The campometer, a new instrument of extreme sensitivness for measuring radiation. Smithsonian miscellaneous collections. Vol. 89, No 3, 1933.

[1] Die Teilung des Lichtbündels in der Differentialphotozelle wurde von B. Ostroumoff angeregt, in dessen Laboratorium die hochempfindlichen Zellen von V. Lepeschinskaja hergestellt worden sind.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ХИМИЯ

А. И. ДИНЦЕС

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА УГЛЕВОДОРОДОВ

(*Представлено академиком А. Е. Фаворским 17 IX 1933*)

Для объяснения процессов, совершающихся при пиролизе нефтяных продуктов, в настоящее время предложено несколько теорий (теория свободных радикалов Райса (1), теории спонтанного распада Берка (2), Шмтдта (3) и др., но, благодаря малому числу точных исследований в области пиролиза углеводородов, ни одна из них не могла быть достаточно проверена на опытном материале. Применение же этих теорий к объяснению имеющихся экспериментальных данных не дает, в большинстве случаев, хороших результатов.

Установление теоретических обоснований процессов пиролиза нефтяных продуктов имеет не только теоретический интерес, но может дать весьма много в практической области переработки нефтяных продуктов.

Для выяснения картины кинетики и механизма распада парафиновых углеводородов, в Институте высоких давлений проведены работы по распаду гексана, октана и 2.5 диметилгексана. Эти углеводороды были синтезированы обычными методами и очищены до содержания менее 1% посторонних углеводородов.

Наибольшие затруднения в данных работах представляли собой техника проведения опытов и анализ газообразных продуктов распада. Эти затруднения — поддержание одинаковой температуры во все время реакции, измерение истинной температуры реакции с точностью хотя бы до 1°, выбор реактора, стенки которого не вызовут каталитического действия на реакции распада, наконец, анализ смеси углеводородов от CH_4 до C_4H_{10} включительно (вместе с соответственными моноолефинами) при наличии для анализа количеств газа, менее 1 л — были разрешены нами следующим путем.

Реактором служила медная, узкая спиральная, емкостью около 40 мл, трубка, закатанная в железную трубку и погружаемая в металлическую баню, температура которой измерялась платино-платинородиевой термопарой. Исследуемый углеводород до впуска в реактор проходил через медный подогреватель, обогреваемый электрообмоткой, где углеводород подогревался до температуры немного ниже начала реакции. Анализ непредельной части газов проводился сернокислотным методом. Предельные компоненты разгонялись на специально сконструированном приборе с помощью насоса Шпренгеля. Этим методом анализа удалось разделить газы на составные компоненты, кроме пропилена и этилена, определявшихся суммарно и в некоторых опытах этана и пропана, определявшихся также суммарно.[1]

[1] Точное описание методики работы и анализа даны в работах А. И. Динцеса и А. В. Фроста (ЖОХ, печатается) и в работе А. И. Динцеса. Химия твердого топлива, 4, 1933.

Основными задачами проведенных работ являлось изучение влияния на первичный распад взятых углеводородов (гексан, октан, 2.5 диметилгексан) температуры, времени пребывания углеводорода в зоне реакции и глубины распада, а также роли вторичных реакций.

Для получения картины кинетики распада, определялось обычными способами скорость реакции первичного распада по уравнению первого порядка, и энергия активации этих реакций.

$$K = Ae^{-E/RT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

Так как было замечено, что даже при малом проценте распада продукты первичного распада подвергаются в значительной мере вторичным реакциям, % распада во всех опытах не превышал 10.

Опыты по распаду гексана проведены в интервале 525—565° С, при длительности времени пребывания гексана в зоне реакции от 6 до 90 сек. Для октана температурные пределы 496—570° С и длительность реакции от 6 до 130 сек. и для 2.5 диметилгексана температурные границы 492—576° С и длительность реакции от 3 до 38 сек. В таблице приводятся условия опытов и состава продуктов распада для изученных углеводородов.

Исходн. углеводород	№№ опытов	T° C	τ в сек.*	Состав газа в %								C_5H_{12} *	C_6H_{14} **	% распада	K. 10^3
				H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_2H_4	$C_3H_6 + C_4H_8$	$i-C_4H_8$				
Гексан . .	8	525	90.8	5.2	25.5	20.1	1.8	0.0	24.6	22.8	0.0	—	—	6.70	0.763
	5	545	18.1	4.8	23.6	18.5	2.4	0.0	27.5	23.3	0.0	—	—	4.09	2.30
	6-а	565	14.8	4.4	21.4	19.5	1.3	0.0	28.8	24.6	0.0	—	—	8.01	5.62
	6	567	12.9	3.9	22.2	17.4	0.4	0.0	30.3	25.8	0.0	—	—	6.83	5.51
Октан . . .	7	545	22.6	2.6	19.6	(—22.8	—)	0.0	34.2	20.8	0.0	< 0.3	< 1.2	5.22	2.37
	10	570	5.6	3.6	18.2	(—21.6	—)	0.0	39.2	17.4	0.0			6.20	11.4
2.5 диметил-гексан .	11	518	15.4	2.3	42.0	7.3	4.1	3.0	8.8	23.3	9.2	< 1.5	—	4.42	2.93
	9	564	27.3	2.1	34.7	(—	8.5	—)	6.7	32.1	16.0			22.2	9.18

Из таблицы видно, что из возможных первичных реакций распада парафина, выраженных общим уравнением

$$C_nH_{2n+2} \rightleftarrows C_{n_1}H_{2n_1} + C_{n_2}H_{2n_2+2} \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

идут две реакции

$$C_nH_{2n+2} \rightleftarrows CH_4 + C_{n-1}H_{2n-2} \quad \ldots\ldots\ldots (3)$$
$$C_nH_{2n+2} \rightleftarrows C_2H_6 + C_{n-2}H_{2n-4} \quad \ldots\ldots\ldots (4)$$

и в очень небольшой степени реакции:

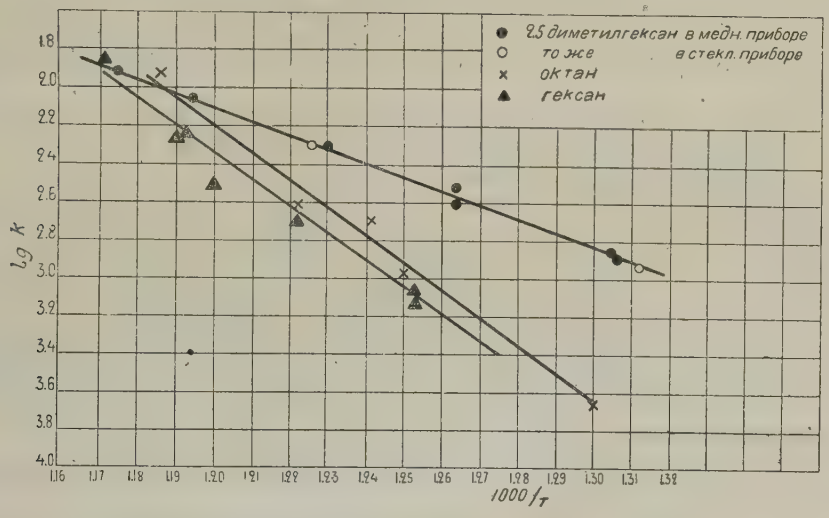
$$C_nH_{2n+2} \rightleftarrows C_3H_8 + C_{n-3}H_{2n-6} \quad \ldots\ldots\ldots (5)$$
$$C_nH_{2n+2} \rightleftarrows H_2 + C_nH_{2n} \quad \ldots\ldots\ldots (6)$$

* Время пребывания исходного продукта в зоне реакции.

** Проценты C_5H_{12} и C_6H_{14} на распавшийся октан (или 2.5 диметилгексан).

Таков механизм распада изученных парафинов, с точки зрения теории спонтанного распада, на основании состава продуктов распада.

Данные той же таблицы позволят расчитать, что из 100 распадающихся молекул гексана, около 50 молекул распадаются по уравнению (3), около 40 молекул — по уравнению (4), 10 молекул по уравнению (6) и 1 молекула по уравнению (5). Для октана из 100 молей, распадающегося октана 80—90 молей распадаются по уравнениям (3) и (4), причем соотношение этих реакций близко к единице. В случае 2.5 диметилгексана 75—85% распадающихся молекул распадаются по уравнению (3).



В результате каждой реакции, кроме парафиновой молекулы, образуется молекула моноолефина, которая, очевидно, весьма быстро подвергается дальнейшему распаду („вторичные реакции") по уравнению

$$C_{n+m}H_{2n+2m} \rightarrow C_nH_{2n} + C_mH_{2m} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

причем удельный вес этих реакций растет с увеличением % распада углеводорода, а также с увеличением пребывания углеводорода в зоне реакции. В условиях наших опытов, из 100 молекул образовавшихся моноолефинов, в случае гексана, распадается по уравнению (7) 40—60 молекул, в случае октана 60—70 и в случае 2.5 диметилгексана 50—70 молекул.

Константы скоростей первичного распада представлены на помещенном здесь чертеже. Они дают уравнения зависимости скорости первичного распада от температуры для гексана в пределах 525—565° С.

$$\lg k_1 = 14.58 - \frac{14\,100}{T} \pm 0.06 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

для октана в пределах 495—570° С

$$\lg k_1 = 14.70 - \frac{14\,100}{T} \pm 0.09 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

для 2.5 диметилгексана в пределах 490—575° С

$$\lg k_1 = 6.553 - \frac{7216}{T} \pm 0.05 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (10)$$

Откуда энергия активации первичного распада E для гексана = 64 500 кал для октана = 64 500 кал и для 2.5 диметилгексана = 33 000 кал.

Температурный коэффициент первичного распада 2.5 диметилгексана, как видно из таблицы и чертежа, очень мал по сравнению с температурным коэффициентом изученных парафинов прямой цепочки — гексана и октана. При этом скорость распада при высших температурах, около 575° С, очень близка к скоростям распада гексана и октана, при низших же температурах 490°, эта скорость значительно выше скоростей распада гексана и октана. Это обстоятельство вызвало предположение о возможности каталитического влияния медных стенок прибора на распад 2.5 диметилгексана. Для проверки такой возможности, были проведены опыты распада при крайних температурах, 490 и 543°. Эти опыты, как видно из чертежа, дают константы скорости, хорошо укладывающиеся, в пределах ошибок опытов, на кривую констант, полученную в медном приборе.

Таким образом, можно считать, что наблюденная энергия активации распада 2.5 диметилгексана является энергией активации некаталитического распада 2.5 диметилгексана.

Полученные опытные данные по распаду не могут быть объяснены имеющимися теориями спонтанного распада углеводородов, так как в силу равновозможности разрыва молекулы углеводорода прямой цепочки по любой связи С — С, удельный вес реакций первичного распада, дающих CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} и C_5H_{12} должен быть приблизительно одинаков. На самом же деле, основной реакцией распада всех изученных парафинов является реакция, дающая CH_4, и, в меньшей степени, реакция, дающая C_2H_6. Весьма малый удельный вес имеют реакции, дающие H_2 и C_3H_8 и совсем не имеет места реакция образования C_4H_{10}.

Значительно лучше полученные результаты объясняются теорией свободных радикалов Райса.

Если сопоставить сравнительно хорошо изученные скорости распада этана, пропана и бутанов с полученными нами кинетическими данными по распаду гексана, октана и 2.5-диметилгексана, то можно сделать заключение, что энергия активации первичного распада нормальных парафинов приблизительно одна и та же и колеблется от 62 до 68000 кал.

Приводимое же Пизом (4) заключение о правильном падении энергии активации распада углеводородов от этана к высшим парафинам (минимум до гептана) очевидно ошибочно и основано на том, что для вывода такой закономерности взяты кинетические данные для слишком малого числа углеводородов — только для этана, пропана и гептана, причем для энергии активации распада гептана Пизом найдена, по всей вероятности, пониженная против истинного значения, величина. Точно также имеющийся материал не может служить источником для заключений о равенстве энергий активации распада нормальных парафинов и соответственных им изомеров.

Полученные нами данные по распаду 2.5 диметилгексана, а также данные по распаду изопентана, изученного Фраем и Хеппом (5) говорят скорее за то, что энергия активации распада нормальных парафинов превышает энергию активации для соответственных изомеров.

Автор выражает свою благодарность А. В. Фросту за его помощь в данной работе.

Институт высоких давлений
Ленинград.

CHEMISTRY

KINETICS AND MECHANISM OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF HYDROCARBONS

By A. I. DINZES

(Communicated by A. Favorskij, Member of the Academy of Sciences, the 17. IX. 1933)

SUMMARY

1. The principal reactions of the primary thermal decomposition of the hexane, octane and 2.5 dimethylhexane are the following two:

$$C_{m+n}H_{2(m+n)+2} \rightarrow CH_4 + C_{m+n-1}H_{2(m+n)-2}$$
$$C_{m+n}H_{2(m+n)+2} \rightarrow C_2H_6 + C_{m+n-2}H_{2(m+n)-4}$$

All the other possible reactions of the primary decomposition have a very small extension.

2. The monoolefines, that have been formed during the primary decomposition, are decomposed with great speed into lesser monoolefines.

3. The temperature differences from 490—570° C, the percentage decomposition change from 3 to 20%, as well as the change of the period (from 10 to 100—130 sec.) during which the paraffines are in the reaction zone, hardly act upon the primary decomposition scheme, but do so upon the second reaction scheme.

4. The equations of the dependence of the decomposition reaction velocity upon the temperature are as follows:

$$\text{hexane } \lg_{10}K_1 = 14.58 - \frac{14\,100}{T} \pm 0.06\ (525 - 565°\ C)$$

$$\text{octane: } \lg_{10}K_1 = 14.70 - \frac{14\,100}{T} \pm 0.09\ (495 - 570°\ C)$$

$$\text{2.5 dimethylhexane: } \lg_{10}K_1 = 6.553 - \frac{7215}{T} \pm 0.05\ (490 - 575°\ C)$$

From this, the activation energy of the primary decomposition both of hexane and of octane is 64 500, and of the 2.5 dimethylhexane is 33 000 cal.

5. The conclusion made by Pease and Morton (4) about the fall of activation energy, from octane to heptane, seems to be a mistake. It is also impossible to consider as true the equality of activation energy both of the normal paraffins and of their isomeric form.

6. The existent spontaneous decomposition theories do not give any possibility of explaining the experimental data.

The best explanation is to be found in Rice's theory of the free radicals.

Institute for High Pressures.
Leningrad.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Rice F. O. J. Am. Chem. Soc., **53**, 1959 (1931).
2. Burk. J. Phys. Chem., **35**, 2446 (1931).
3. Schmidt O. Zs. Phys. Chem., **159**, 337 (1932).
4. Pease R. N., Morton J. M. J. Amer. Chem. Soc., **55**, 3190 (1933).
5. Frei, Hepp. Ind. Eng. Chem., **25**, 441 (1933).

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

А. В. ФРОСТ

РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ $C_2H_4 + H_2 \rightleftarrows C_2H_6$ ПО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ ДАННЫМ

(Представлено академиком А. Е. Фаворским 20 IX 1933)

Развитие методов статистической физики позволило найти пути для расчета термодинамических свойств газообразных одно, двух и трех атомных соединений на основании структуры молекул, устанавливаемой главным образом, на основе изучения спектров.

Расчет свойств более сложных молекул представлял большие трудности, которые удалось преодолеть с помощью современной квантовой статистики. Но все же практическое осуществление вычислений для сложных молекул очень затруднено сложностью расшифровки вращательно колебательных спектров. Для расчета термодинамических величин, необходимых для выяснения величин констант равновесия реакции, необходимо знать следующее: 1) молекулярный вес соединения, 2) форму молекулы, 3) моменты ее инерции, 4) элементарные частоты колебаний молекулы и их статистические веса, 5) электронные уровни молекулы и их статистические веса и 6) магнитные моменты (спин) ядер атомов составляющих молекулу.

С помощью этих данных легко расчитать закономерности, которым подчиняется распределение энергии между уровнями энергии молекул и их поступательным движением, для не очень высоких уровней энергии (а именно, таких, которые не меняют заметным образом формы молекул). Практически это соответствует возможности расчета для двухатомных молекул до 5000°, а для многоатомных, интересующего нас типа (C_2H_4, C_2H_6) до 1500—2000° К.

Недостаток в расшифрованных оптических данных привел к тому, что в области органических соединений термодинамические данные, необходимые для расчета равновесий (теплоемкости, энтропии и свободные энергии) были вычислены только для простейших углеводородов — метана и ацетилена. Для более сложных углеводородов этилена, этана и бензола имеются всего лишь грубые, мало точные расчеты (1, 2). Недостаточность спектроскопических данных для расчета термодинамических величин мы решили восполнить, применив для целей расчета (как это уже и раньше делалось) данные о размерах молекул, найденные электронографическим путем (8) с помощью которых нами были найдены моменты инерции молекул этана и этилена. Для нахождения некоторых из частот колебаний молекул этана и этилена, не выясненных еще спектроскопическим путем, мы воспользовались существующими данными для теплоемкостей этих веществ в газообразном виде. (Как известно знание теплоемкостей газов не достаточно для расчета равновесия и таких важных функций, как энтропия и свободная энергия). Такой способ уже неоднократно с успехом применялся Эйкеном для расчета частот колебаний (ср. например 4).

Для подсчета мы использовали частоты найденные Мекке (9) из анализа инфра-красных и рамановских спектров этилена и этана. Часть частот этана (пять валентных колебаний связей углерод — водород и неизвестные деформационные) были с достаточной точностью оценены путем анализа модели колеблющейся молекулы этана методом Мекке (9).

Оставшаяся неизвестной одна частота молекулы этилена δ_{drill} частота вращательного колебания вокруг двойной связи между атомами углерода расчитывалась из данных для теплоемкостей газообразного этилена найденных в работах Эйкена и Партса (4), Гейзе, Руеди (Ryedy) и Гааза и Стегемэна (Haas, Stegeman).[1] Величина этой частоты оказалась равной $\delta_{drill} = 950$ см$^{-1}$.

Для этана теоретически возможны 18 колебаний, из которых неизвестными остаются три. Два колебания сгибания δ (σ, s) равные по величине и одно вращательное колебание вокруг оси C — C, δ_{drill}

На основании теплоемкостей газообразного этана по данным Эйкена и Партс (4), Руеди, Гейзе и Тейера (Theyer) и Стегемэн мы можем прийти к нескольким решениям, из которых наиболее вероятными кажутся следующие два:

I. Вращательных колебаний вокруг оси C — C не существует, группы CH_3 свободно вращаются вокруг этой оси, а δ (σ, s) = 712 см$^{-1}$

II. $\delta_{drill} = 298$ см$^{-1}$, δ (σ, s) = 920 см$^{-1}$.

К этим же выводам пришли и Эйкен и Партс (4).

Решить какой из этих ответов более точен можно на основании анализа спектров или расчетом равновесий обоими путями и сравнением результатов с опытом.[2]

На основе полученного материала расчитывались энтропии и термодинамические потенциалы Φ' этилена и этана.

Данные для Φ' водорода уже расчитаны Джоком (3).

Для этилена квантовая механика дает следующее выражение для Φ' (плоская молекула):

$$\Phi = R \ln \frac{64\pi^5 (kT)^4 \sqrt{I_A \cdot I_B \cdot I_C}\, m^{3/2} \cdot G_E \cdot G_S}{h^6 \cdot \sigma^*} - R \sum_1^{12} \ln \left[1 - exp\left(-\frac{hc\nu}{kT}\right)\right].$$

Для этана мы получаем следующие выражения:

I — при наличии свободного вращения

$$\Phi' = R \ln \frac{128 \sqrt{2}\, \pi^{13/2} (kT)^{9/2} \cdot I_A^{\mathrm{I}} \cdot I_B \cdot m^{3/2} G_E \cdot G_S}{h^7 \cdot \sigma_{\mathrm{I}}^*} - R \sum_1^{17} \ln \left[1 - exp\left(-\frac{hc\nu}{kT}\right)\right].$$

II — твердая молекула

$$\Phi' = R \ln \frac{64\pi^5 (kT)^4 \sqrt{I_A^{\mathrm{II}} I_B^2}\, m^{3/2} G_E \cdot G_S}{h^6 \sigma^*} - R \sum_1^{18} \ln \left[1 - exp\left(-\frac{hc\nu}{kT}\right)\right].$$

Здесь k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, m — масса молекулы, c — скорость света, T — абсолютная температура, ν — частоты ко-

[1] Для этилена приняты следующие частоты: ν_3 (π, S) = 1623, ν (π, a) = 2988 ν_1 (π, s) = 2019, ν (σ, a) = 3107, ν (σ, s) = 3240, δ' (σ, s) = 940, δ (σ, a) = 950 (двойное) δ (σ, s) = 1097, δ (π, s) = 1342, δ (π, a) = 1444 и δ_{drill} = 950 см$^{-1}$.

[2] Для этана приняты частоты ν_3 (π, s) = 990, $\nu_{C-H} = \sim$ 3000 (шесть), δ (σ, a) = = 826 (двойное), δ (π, s) = 1460 (двойное) = δ' (σ, s), δ' (σ, a) = 1465 (двойное), δ (π, a = = 1499 см$^{-1}$. I δ (σ, s) = 712 или II δ (σ, s) = 920 и δ_{drill} = 298.

лебаний, I — моменты инерции, G_S — фактор обусловленный спином ядра водорода (равен 2^n — где n число атомов водорода в молекуле), G_E статистический вес низшего электронного уровня для молекул этана и этилена равный единице, σ^* — фактор симметрии.

Принятые для расчета величины приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	G_s	σ^*	$I_A\,10^{40}$	$I_B\,10^{40}$	$I_C\,10^{40}$	$S_{300}°$
C_2H_4	16	4	3.80	27.0	31.0	57.46
C_2H_6 I	64	18	5.37 **	40.9	—	64.87
C_2H_6 II	64	6	10.73 *	40.9	—	63.04

Расчитанные величины Φ' приведены в табл. 2, для водорода приняты данные вычислений Джока (4).

Энтропия расчитывалась по уравнению.

$$S = \Phi' + T\frac{d\Phi'}{dT}.$$

Вычисленные энтропии приведены в табл. 1.

Константы равновесия реакции $C_2H_4 + H_2 \rightleftarrows C_2H_6$ находились по данным Φ', S и тепловому эффекту реакции $\Delta H_{300}° = 30630 \pm 300$ определенному Вартенбергом и Краузе.

Таблица 2

Температура в °K	Теплоемкость Ср.		Потенциалы Φ'				$\Delta\Phi$		lg Kp		Эмпирическое
	C_2H_4	C_2H_6	H_2	C_2H_4	I C_2H_4 свободное вращение	II C_2H_6 $\delta_{drill} = 298$	I	II	I	II	
300	10.31	12.76	27.23	49.03	54.98	53.50	75.51	73.68	16.51	16.11	—
400	12.76	15.85	29.19	50.57	57.97	56.40	50.80	48.98	11.11	10.71	—
500	15.04	18.66	30.72	53.71	60.60	58.97	34.24	32.41	7.448	7.087	—
600	17.00	21.44	31.97	55.65	62.90	61.27	23.67	21.87	5.176	4.780	—
700	18.66	23.78	33.03	57.43	65.10	63.47	16.11	14.33	3.523	3.133	3.464
800	20.21	25.86	33.96	59.11	67.16	65.54	10.39	8.64	2.272	1.889	2.206
900	21.40	27.69	34.77	60.70	69.13	67.54	5.91	4.21	1.293	0.921	1.217
1000	22.48	29.32	35.51	62.18	71.00	69.43	2.35	0.68	0.514	0.149	0.417

[1] Потенциал Φ' равен отрицательной свободной энергии плюс энергия газа при абсолютном нуле деленным на абсолютную температуру $\Phi' = -(F - E_0) \mid T$ и связан с константой равновесия соотношением $\Delta\Phi' - \frac{\Delta E_0}{T} = R\ln Kp$.

* Момент инерции двух CH_3 группы вокруг C — C — оси.

** Момент инерции одной CH_3 группы вокруг C — C — оси.

Сравнение данных расчета с эмпирическими найденными в работах Введенского и Винниковой (6), Фрая и Генке (7) и Пиза и Дургана (10) показывает, что данные расчитанные в предположении свободного вращения CH_3 групп в молекуле этана (I) хорошо удовлетворяют опытным. Данные же полученные для твердой молекулы этана (II) очень сильно расходятся с экспериментом.

Институт высоких давлений.
Ленинград.

THE CALCULATION OF EQUILIBRIUM CONSTANTS FOR REACTION $C_2H_4 + H_2 \rightleftarrows C_2H_6$ AS BASED ON SPECTROSCOPIC DATA

By A. FROST

(Communicated by A. Favorskij, Member of the Academy of Sciences the 20. X. 1933)

The development of the methods applied in statistic physics has enabled us to find new ways for calculating the thermodynamic properties of uni- bi- and triatomic gaseous compounds on the ground of the structure of molecules which is established mainly by studying the spectrum.

The calculation of properties possessed by the more complex molecules presented great difficulties which modern quantum statistics has made it possible to overcome. However the practical realization of calculations for the complex molecules is considerably handicapped by the fact that the process of decyphering the rotating and oscillating spectra proves to be very complicated. To be able to calculate thermodynamic values, which are indispensible for the purpose of determining the values of the equilibrium constants of the reaction, it is necessary to possess the following data:

1) The molecular weight of the compound, 2) the shape of the molecule and 3) its inertia moments, 4) the elementary frequencies of its oscillations and their statistic weights, 5) the electrone levels of the molecule and their statistic weights and 6) the spins of the nuclei of the atoms forming the molecule.

With the aid of this data it is easy to calculate the regularities to which the distribution of energy between the levels of molecular energy and their translations are subject, provided that the levels of energies are not very high (i. e. such as do not noticeably change the shape of molecules). Practically this means that calculations are possible up to 5000° for bi-atomic molecules, while for poly-atomic molecules of the type (C_2H_4, C_2H_6) we are particularly concerned with they are possible up to 1500—2000° K.

The lack of decyphered optical data has resulted in the fact that within the field of organic compounds the thermodynamic data necessary for computing equilibriums (specific heats, entropies and free energies) have only been computed for the most simple carbohydrates, i. e. methane and acetylene. For the more complex hydro carbons-ethylene, ethane and benzene we have but very rough calculations, by far not sufficiently accurate (see 1,2). I have decided to compensate the scantiness of spectroscopic data for the calculation of thermodynamic values by using, for the purpose, (as has already been previously done) the data concerning the sizes of mole-

cules that have been obtained by the electronographic method, which enabled us to find the inertia moments of the ethane and the ethylene molecules. For the purpose of finding the frequencies of oscillations proper to ethane and ethylene molecules which had not yet been established by the spectroscopic method, we used the existing data for the specific heats of these substances in a gaseous state (it is well known that is does not suffice to know the specific heats of gases to be able to calculate equilibrium and such important functions as entropy and free energy). The method has been repeatedly applied with success by Eucken in computing the frequencies (4).

In calculating we have made use of the frequencies obtained by Mecke by the analysis of infra-red and Raman spectra of ethylene and ethane. Part of the ethane frequencies (five valent oscillations of the bonds carbon-hydrogen and one torsion frequency were estimated with sufficient accuracy by analysing the model of the oscillating ethane molecule after Mecke's method (3).

The one remaining torsion frequency of the ethylene molecule δ drill, i. e. the frequency of the rotating oscillation around the double bond between the atoms of carbon, was computed from data for the specific heats of gaseous ethylene which were taken from the works of Eucken and Parts (4), Heuse, Ruedy and Haas and Stegeman.[1]

The magnitude of the frequency was found to be equal to $\delta_{\text{drill}} = 950\ \text{cm}^{-1}$.

Eighteen oscillations are theoretically possible for ethane and 3 of the number still remain unknown: two pendings $\delta\ (\sigma, s)$ of equal magnitude and one rotating oscillation round axis C—C, δ_{drill}.

On the ground of the specific heats of gaseous ethane assording to data obtained by Eucken and Parts (4), Ruedy, Heuse and Theyer and Stegemann we may arrive at several solutions among which the following two appear to be the more probable.

I. No rotating oscillations round axis C—C seem to exist groups CH_3 rotate freely around this axis, and $\delta\ (\sigma, s) = 712\ \text{cm}^{-1}$.

II. $\delta_{\text{drill}} = 298\ \text{cm}^{-1}$, $\delta\ (\sigma, s) = 920\ \text{cm}^{-1}$.

Eucken and Parts (4) have been led to form the same conclusions.

To decide which of the solutions is the more accurate it is necessary to analyse the spectra or to calculate the equilibriums after both methods and then to compare the results obtained with the experimental findings.

On the ground of the material obtained, the entropies and the thermodynamic potentials Φ' of ethylene and ethane have been computed.

The data for Φ' of hydrogen have been already computed by Giauque (3).

For ethylene the quantum mechanics will result in the following expression for Φ' (plan molecule):

$$\Phi' = R \ln \frac{64\pi^5 (kT)^4 \sqrt{I_A \cdot I_B \cdot I_C}\, m^{3/2} \cdot G_E \cdot G_S}{h^6 \cdot \sigma^*} - R \sum_1^{12} \ln \left[1 - exp\left(-\frac{hc\nu}{kT}\right)\right].$$

[1] The following frequencies have been assumed for ethylene: $\nu_2\ (\pi, s) = 1623$, $\nu\ (\pi, a) = 298$, $\nu_1\ (\pi s) = 3\ 19$, $\nu\ (\sigma, a) = 3107$, $\nu\ (\sigma, s) = 3240$, $\delta'\ (\sigma, s) = 940$, $\delta\ (\sigma, a) = 950$ (double), $\delta\ (\sigma, s) = 1097$, $\delta\ (\pi, s) = 1342$, $\delta\ (\pi, a) = 1444$ and $\delta_{\text{drill}} = 950\ \text{cm}^{-1}$

[2] The following frequencies have been assumed for ethane: $\nu_2\ (\pi, s) - 990$, $\nu_{C-H} = \sim 3000$ (six), $\delta\ (\sigma, a) = 826$ (double), $\delta\ (\pi, s) = 1460$ (double) — $\delta\ (\sigma, s)$, $\delta\ (\sigma, a) = 1465$ (double), $\delta\ (\pi, a) = 1499\ \text{cm}^{-1}$. I $\delta\ (\sigma, s) = 711$ or II $\delta\ (\sigma, s) = 92$, and $\delta_{\text{drill}} = 298$.

For ethane we obtain the following expression:
I. Providing free rotation exists

$$\Phi' = R \ln \frac{128\sqrt{2}\,\pi^{13/2}(kT)^{9/2} \cdot I_A^{I} \cdot I_B \cdot m^{3/2} G_E \cdot G_S}{h^7 \sigma_I^*} - R \sum_1^{17} \ln \left[1 - exp\left(-\frac{hc\nu}{kT}\right)\right].$$

II. Elastic molecule.

$$\Phi = R \ln \frac{64\pi^5 (kT)^4 \sqrt{I_A^{II} I_B^{II}}\, m^{3/2} G_E \cdot G_S}{h^6 \sigma^*} - R \sum_1^{18} \ln \left[1 - exp\left(-\frac{hc\nu}{kT}\right)\right].$$

Here k is Bolzman's constant, h — Plank's constant, m — the mass of the molecule, c — light velocity, T — absolute temperature, ν — frequencies of oscillations, J — inertia moments, G_s — the factor conditioned by the spin of the hydrogen nucleus (equal to 2^n, where n is the number of hydrogen atoms in the molecule), G_E — the statistic weight of the lowest electrone level for the molecules of ethane and ethylene $= 1$, σ^* is the factor of symmetry.

The values assumed for the calculation are presented in Table I.

Table 1

Substance	Gs	σ^*	$I_A\,10^{40}$	$I_B\,10^{40}$	$I_C\,10^{40}$	$S_{300}°$
C_2H_4	16	4	3.80	27.0	31.0	57.46
C_2H_6 I	64	18	5.37 **	40.9	—	64.87
C_2H_6 II	64	6	10.73 *	40.9	—	63.04

The computed values Φ' are shown in Table 2, Giauque's data having been assumed for hydrogen.

Entropy was computed after the equation:

$$S = \Phi' + T\frac{d'\Phi}{dT}.$$

The calculated entropies are shown in Table 1.

Equilibrium constants for reaction $C_2H_2 + H_2 \rightleftarrows C_2H_6$ have been found from data Φ', S and the heat effect of the reaction $\Delta H = 30630 \pm 300$ as determined by Wartenberg and Krause (5).

1 Potential Φ' is equal to the negative free energy plus the energy of the gas at absolute zero divided by absolute temperature $\Phi' = -(F - E_0) \mid T$ and is connected with the equilibrium constant by correlation $\Delta\Phi' - \frac{\Delta E_0}{T} = R \ln Kp$.

* Inertia moment of two CH_3 groups round C — C — axis.
** Inertia moment of one CH_3 group round C — C — axis.

Table 2

Temperature in ° K	Specific Heat Cp		Potentials Φ′				ΔΦ		lg Kp		Empiric Data
	C_2H_4	C_2H_6	H_2	C_2H_4	I C_2H_6	II C_2H_6 $\delta_{drill} = 298$	I	II	I	II	
300	10.31	12.76	27.23	49.73	54.98	53.50	75.51	73.68	16.51	16.11	—
400	12.76	15 85	29.19	50.57	57.97	56.40	50.80	48.98	11.11	10.71	—
500	15.04	18.66	30.72	53.71	60.60	58.97	34.24	32.24	7.448	7.086	—
600	17.00	21.44	31.97	55.65	62.90	61.27	23.67	21.87	5.176	4.780	—
700	18.66	23.78	33.03	57.43	65.10	63.47	16.11	14.33	3.523	3.133	3.464
800	20.21	25.86	33.96	59.11	67.16	65 54	10 39	8.64	2.272	1.889	2.206
900	21.40	27.69	34.77	60.70	69.13	67.54	5.91	4.21	1.293	0.921	1 217
1000	22.4	29.32	35.51	62.18	71.00	69.43	2.35	0.68	0.514	0.149	0.417

By comparing the data obtained by calculation with empiric findings reported in Vveden-ky and Vinnikova's paper (6), as well as in those of Frey and Huppke (7) and Pease and Durgan (10) we see that the data computed with the assumption of the free rotation of CH_3 groups in the ethane molecule (I) are well agreed with experimental findings, while the data obtained for the hard ethane molecule (II) deviate very considerably from those obtained experimentally.

Institute for High Pressures.
Leningrad.

ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Kassel. Journ. Amer. Ch. Soc. **55,** 1351, 1933.
2. J. Mayer, Brunauer, M. Mayer Ibid. **55,** 35, 1933.
3. Giauque. Ibid. **52,** 4808, 4816, 1930.
4. A. Eucken, A. Parts. Zs. ph. Ch. B. **20,** 184, 1933.
5. Götting. Nachrichten, III, № 21, 279, 1932.
6. Wartenberg, Krause. Zs. ph. Ch. A. **151,** 105, 1930.
7. Введенский и Винникова. ЖОХ (печатается).
8. Frey, Huppke. Ind. Eng. Ch. **25,** 54, 1933.
9. Wierl. Ann. der Physik **8,** 521, 1931; **13,** 453, 1932.
10. Mecke. Zs ph. Ch. B. **17,** 1, 1932.
11. Pease, Durgan. Journ. Amer. Ch. Soc. **50,** 2715, 1928.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ, В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и А. Н. ФИЛИППОВ

О НАХОЖДЕНИИ ПЛАТИНЫ В СЕРНИСТЫХ РУДАХ

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 22 IX 1933)

До самого последнего времени считалось, что платина и ее спутники связаны исключительно с ультра-основными интрузивными породами и находятся по большей части в виде металлических зерен, включенных в эти породы, или в россыпях, образовавшихся путем их разрушения. На другие формы нахождения платиновых металлов в природе обращалось весьма мало внимания. Напр. сведенный в „Опыте описательной минералогии" (вып. II) В. И. Вернадского фактический материал о нахождении платины в железных шляпах некоторых месторождений, не привлек внимания исследователей. За последние десятилетия изучены и эксплоатируются месторождения сульфидных медно-никелевых руд, в которых находятся платина и палладий, в Седбери (Канада) и у нас в СССР близь Дудинки в Туруханском крае. Однако, эти месторождения представляют собою весьма редкие явления. Их образование связывается с интрузиями и последующей дифференциацией щелочной габбровой магмы.

Последние годы принесли нам ряд работ по усовершенствованию методики анализов горных пород и минералов и дали результаты целого ряда определений металлов платиновой группы в различных минералах. Здесь на первом месте стоят работы В. и И. Ноддак (1,2), давшие точные определения тяжелых металлов и в том числе металлов группы платины. Интересны также работы Люнде (3) и др. (4). Новые данные заставили пересмотреть цифры Вашингтона и Кларка о распространении платины и ее спутников в земной коре (5,6) и заставили обратиться к исследованию обычных полиметаллических сульфидных руд гидротермального происхождения, связанных с кислыми интрузиями, на содержание в них платины.

Мы остановились в первую очередь на Риддерском месторождении, так как имелись некоторые старые указания на нахождение платины в рудах этого района (7,8). Характер риддерской руды таков: она залегает большой мощной жилой, причем в центре жилы имеются сплошные сульфиды, в боковых частях — вкрапленники. Лежачий бок вмещающей породы состоит из роговика, висячий — глинистый сланец. Химический состав руды показан в табл. 1. Минералогический состав характеризуется минералами: кварц, галенит, сфалерит, пирит, халькопирит, глинозем, небольшое количество смитсонита (0.7%) и медного блеска (0.07%). Порода состоит по большей части из весьма мелких кристалликов минералов, плотно сцементированных. Для освобождения зерен однородного состава требуется измельчение до 200 меж.

Другим объектом исследования были руды Аллавердского района (Армения) трех месторождений: Аллаверды, Нов. Ахтала и Шамлуг. Аллавердское месторождение представляет собой мощную серию разломов в толще юрских туфово-порфиритовых пород. Все породы в пределах

Таблица 1

	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3
Медь	1.03 %	1.24 %	0.79 %
Свинец	12.5	10.28	9.7
Цинк	18.5	16.7	15.7
Железо	6.63	5.48	5.6
SiO_2	не опр.	44.9	46.29
Селен	„	не опр.	0.03
Мышьяк	„	„	0.002
Сера	„	„	11.1
Al_2O_3	„	„	6.8
CaO	„	„	2.1
MgO	„	„	2.3
Золото	64 г/т	51 г/т	55 г/т
Серебро	180 „	173 „	239 „

зоны интенсивно гидротермально метаморфизованы и в них залегают рудные залежи неправильной, но в общем линзовидной формы различных размеров (100 м и более). Почти все месторождение выработано. Руда состоит из кварца, пирита, халькопирита, борнита с постоянной примесью цинковой обманки и гипса. В верхних горизонтах руду можно считать полиметаллической (Cu, Zn, Pb).

Шамлугские и Ахтальские месторождения аналогичны Аллавердскому; последнее типично — полиметаллического характера. Кроме руд этих двух месторождений, имевшихся у нас в большом количестве и проанализированных на содержание платины в нескольких разнохарактерных образцах, были сделаны: качественный анализ одного образца Карабашской медной руды (Урал) и количественные определения в двух образчиках руды Буронского месторождения (Сев. Кавказ).[1]

Методика исследования руд, а равно и продуктов их обработки, состояла из двух стадий: стадии подготовки проб к анализу и стадии собственно анализа, производившегося спектрографическим путем. Описание методики может стать предметом особого сообщения. Здесь мы укажем только, что первая стадия имела целью удаление из навески (100 г) большей части железа, свинца, цинка и др. главных хорошо известных составных элементов руды и концентрацию в остатке определяемых элементов. Вторая стадия состояла из съемки спектров на большом кварцевом спектрографе[2] и расшифровки спектрограмм путем сравнения со спектрами искусственных смесей.

Чувствительность наших определений значительно превышает чувствительность пробирного анализа. Наименьшее количество платины, которое удавалось определить в навеске в 100 г, равно 0.01 мг, что соста-

[1] К сожалению, образчики руд Садонского месторождения, ныне эксплоатируемого, не были нами получены.

[2] В лаборатории спектрального анализа Гос. Оптического института в Ленинграде А. Н Филипповым, Н. В. Кременевским и Ю. М. Толмачевым.

вляет 0.1 г на 1 т руды. При меньших содержаниях навеску необходимо увеличивать. Возможная ошибка определения 30—50% от определяемой величины.

Результаты определений платины в рудах даны в табл. 2.

Таблица 2

Описание образца руды	Содержание платины в мг на кг	Присутствие других элементов
1. Риддерская руда из шахты, богатая свинцово-цинковая, сульфидная	10	Ga
2. Риддерская руда из Сокольной штольни, сульфидная, свинцово-цинковая	0.1	
3. Риддерская руда окисленная медная из отвалов Филипповской заброшенной штольни.	0.4	
4. Аллавердский комбинат, штольня № 1 в Нов. Ахтале, отвалы свинцово-цинковой руды . .	20	Sn
5. Аллавердский комбинат, Аллаверды, шток „Таги“ горизонт 31 (обр. № 6)	3.5	Sn
6. То же (обр. № 5)	12	Sn, Pd
7. То же шток „Премиер-Регион“ гор 12 (обр. № 1)	9	Sn
8. Аллавердский комбинат, Шамлуг, медная руда из штока „Роже“ с.-з. часть (№ 15) . .	50 *	Sn, Pd, In, Ga
9. То же (№ 16)	11	Sn, Pd
10. То же (№ 17)	менее 1.5	
11. То же, отвалы цинковой руды (№ 19)	0.2	
12. Буронское месторождение (Сев. Кавказ), штольня № 1 (нижняя часть рудного тела) .	1.0	
13. То же, штольня № 3 (середина рудного тела).	0.5	
14. Карабашская медная руда, шахта им. А. И. Рыкова, гор. № 4	+	Платина определена качественно, ее менее 1 мг на кг руды

Таблица показывает, что наши ожидания оказались не напрасными: все проанализированные образцы сернистых руд содержат платину, а некоторые и — палладий.

Материалом для наших анализов служили не средние пробы, а образцы руд. Поэтому на их основании нельзя делать каких-либо промышленных подсчетов, но из них вытекает необходимость проделать анализы средних проб с целью иметь материал для таких подсчетов. Нас интересовал другой вопрос, не менее важный для промышленности: куда девается платина при переработке руд?

С целью осветить эту сторону вопроса были проделаны определения платины в продуктах переработки риддерской руды. Результаты сведены

* Для проверки анализа из руды В. В. Лебединским было выделено химическим путем небольшое количество платины в виде хлороплатината аммония.

в табл. 3. Прежде всего были подвергнуты анализу три продукта флотации руды: цинковый концентрат, свинцовый концентрат и флотационные хвосты. Установлено, что хвосты и цинковый концентрат содержат платины менее, чем возможно было обнаружить при вышеуказанной чувствительности анализа. Свинцовый концентрат практически концентрирует в себе платину, бывшую в руде.

Таблица 3

№№	Название продуктов	Содержание в мг на кг	Присутств. др. металлов
1	Цинковый концентрат	не обнаружено	Ga
2	Свинцовый „	0.5	Pd, Co
3	Хвосты флотационные	не обнаружено	Ga
4	Штейн от свинцовой плавки	0.6	
5	Веркблей*	2.0	
6	Металл Доре	не обнаружено	
7	Свинец очищенный*	не обнаружено	

При выплавке свинца из свинцового концентрата платина распределяется между веркблеем и штейном, причем содержание ее в штейне относится к содержанию в веркблее, как 1 : 3.

Последними анализами намечаются пути к извлечению платины из риддерских руд попутно с главными металлами.

Работа производилась в Платиновом институте Академии Наук СССР и в Лаборатории спектрального анализа Гос. Оптического ин-та, частично на средства, ассигнованные Советом Производительных сил (СОПС) Академии Наук при постоянном содействии Главцветметзолота и его местных органов.

Платиновый институт
Академии Наук.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. I. u. W. Noddak. Z. phys. Chem. **154**, 214, 1931.
2. О. Е. Звягинцев. Изв. ПЛАТИН, 69, стр. 14, 1933.
3. G. Lunde. Z. anorg. Chem. **161**, I, 1927, **172**, 167, 1928.
4. П. Вагнер. Месторождения платины и руднки Ю. Африки. Перев. под ред. А. Н Заварицкого. Цветметиздат. 1932, гл. XVII (написана проф. Шнейдерген).
5. I. u. W. Noddak. Z. phys. Chem. Bodenstein's Festschrift, 890—894, 1931.
6. V. Goldschmidt. Nachr. Ges. Wiss. Götingen. Mat.-Phys. Kl. 1932 377—401.
7. Севергин. Технолог. журн. 1819, XI, стр. 44 (сообщено Н. К. Высоцким).
8. В. Г. Орловский. Минеральное сырье. 1927, № 2,96.

* Подтверждено пробирным анализом.

DE LA PRÉSENCE DU PLATINE DANS LES MINERAIS SULFURÉS

Par O. ZVĬAGINCEV, V. LEBEDINSKIJ et A. FILIPPOV

(Présenté par N. Kurnakov, de l'Académie, le 22. IX. 1933)

RÉSUMÉ

1. Sur la base de données puisées dans la littérature spéciale, et de considérations géochimiques, l'opinion fut émise que la présence du platine dans les sulfides d'origine hydrothermale liés à des intrusions acides est très probable.

2. Cette suppositions est vérifiés: des analyses faites ont permis d'établir la présence du platine dans nombre d'échantillons de minerais sulfurés polymétalliques de provenance variée (Ridder, Allahverdy, Bouron, Karabash), certains échantillons présentant une teneur en platine très considérable (ainsi, le minerai de Shamlug contient de 12 à 50 g/t).

3. On a eu soin de contrôler la distribution du platine au cours du processus d'enrichissement et de fonte métallurgique du minerai de Ridder.

4. Dans ces recherches on a eu recours à l'analyse spectrale avec enrichissement chimique fréalable des échantillons.

Institut du platine
de l'Académie des Sciences.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ЗООЛОГИЯ

Б. К. ШТЕГМАН

О ВЗАИМООТНОШЕНИЯХ МЕЖДУ СОКОЛАМИ ЮЖНОЙ АМЕРИКИ И НОВОЙ ЗЕЛАНДИИ

(*Представлено академиком С. А. Зерновым 10 X 1933*)

I.

Группа настоящих соколов (*Falconinae*) распространена во всем мире и содержит ряд форм, распространенных большей частью также чрезвычайно широко. Таким образом большая часть зоогеографических областей имеет весьма сходный состав населения соколов. Своеобразной в этом отношении является Южная Америка, имеющая только эндемичные виды, за исключением лишь горной области Анд, где обитает подвид почти всемирно распространенного сапсана (*Falco peregrinus*).

Характерные для Южной Америки формы, одна крупная (*F. deiroleucus*) и две мелкие (*F. albigularis* и *F. fuscocaerulescens*), представляют собой в отношении биологии параллель крупным и мелким формам прочих зоогеографических областей, но резко отличаются от них по своей окраске, рисунку пера и морфологии. С другой стороны, они по тем же признакам между собой весьма сходны. Все три вида сверху серые или черноватые и имеют совершенно необычный для соколов рисунок рулевых: белые, резко очерченные сквозные поперечные полосы на темносером или черноватом фоне. По расцветке нижней стороны все три формы тоже весьма сходны между собой, но резко отличаются от всех прочих соколов. Горло и грудь у них светлые с отдельными наствольными пятнами, брюшко и бока черные с узкими белыми поперечными полосами, оперение голени и нижние кроющие хвоста рыжие. Кроме того, у всех 3 видов клюв для соколов очень узкий, сжатый с боков и с острым коньком надклювья. Этот признак стоит в связи с сильным изменением лицевой части черепа и указывает на длительную самостоятельную эволюцию данных форм.

Таким образом, южноамериканские сокола образуют свою группу, развивавшуюся самостоятельно в течение долгого времени. При этом из данной группы, вследствие отсутствия конкуренции смогли образоваться крупные и мелкие формы, соответствующие группам крупных и мелких соколов прочих частей света. Такое предположение вполне подтверждается историей континента Южной Америки. Как известно, Южная Америка в течение большей части третичного периода была отделена морями от Северной Америки и соединение обоих континентов восстановилось только сравнительно недавно. Очевидно, только тогда смог сапсан из Неарктики заселить поднявшиеся к тому же времени Анды, и тогда же *F. fuscocaerulescens* распространился через южную часть Северной Америки.

Как уже было указано, южноамериканские сокола резко отличаются от всех прочих. Однако, есть одно исключение. Населяющий Новую Зеландию эндемичный и к тому же единственный сокол (*Nesierax novaezealandiae*) был признан акад. П. П. Сушкиным, на основании остеологического изучения, самым примитивным видом всего подсемейства. Это своеобразный и довольно крупный сокол, по внешним признакам тоже весьма мало специализованный. Резко отличаясь от всех прочих соколов, этот вид несомненно обнаруживает ряд сходных черт с южноамериканскими соколами, хотя до сих пор с ними ни кем еще не сравнивался. Расцветка рулевых у него совершенно такая же как у южно-американских видов. Подобная окраска рулевых у остальных соколов не встречается, но типична для примитивных родственников соколов (*Micrastur* и *Herpetotheres*), также живущих в Южной Америке. Нижняя сторона у *Nesierax* на светлом фоне покрыта широкими продольными полосами, бока темные с светлыми супротивными пятнами, голени и нижние кроющие хвосты рыжие. Расцветка и рисунок такого типа для соколов необычны, но и расцветка и рисунок южноамериканских соколов представляют собой как бы дальнейшее развитие этого типа, что подтверждается онтогенетическим развитием нарядов у *F. deiroleucus*. Кроме того, у *Nesierax* клюв тоже узкий, что объединяет его в морфологическом отношении с южноамериканскими соколами, являясь одновременно признаком примитивности, так как у соколов эволюция пошла в направлении расширения клюва. Общим признаком для *Nesierax* и *F. fuscocaerulescens* еще является покров плюсны из удивительно крупных для соколов щитков, а также длинный хвост и короткое крыло—тоже признак малой специализации.

Из всего сказанного видно, что *Nesierax* стоит ближе всего к южноамериканским соколам, между тем как все остальные сокола резко от него отличаются. Из этого можно вывести заключение, что виды, населяющие Южную Америку и Новую Зеландию, образуют свою группу связанную общностью происхождения.

II

Каким же образом можно объяснить нахождение ближайших родственных форм в столь отдаленных одно от другого местностях, как Южная Америка и Новая Зеландия? Повидимому приходится принять возможность соединения в прошлом этих областей через антарктический материк, ныне совершенно покрытый ледниковым щитом. Такая возможность уже некоторое время тому назад имелась в виду отдельными зоогеографами, но большинством была отвергнута за неимением достаточных поддерживающих фактов. Только удачное соединение теории передвижения материков с теорией перемещения полюсов дало прочное основание для предположения о таком соединении. По Вегенеру („Die Entstehung der Kontinente und Ozeane", 1922) в течение палеозоя Южная Америка, Африка и Австралия были соединены как между собой, так и с Антарктическим континентом. Таким образом получают общее происхождение как следы пермского оледенения, разбросанные ныне по разным частям южного полушария, так и найденные в тех же местах остатки весьма однообразной флоры *Glossopteris*. Далее, по Вегенеру в начале мезозоя Африка отделилась от этой континентальной массы, так что с этого времени осталось только соединение между Южной Америкой, Антарктикой и Австралией. Этот последний континент отде-

лился от Антарктики в нижнетретичном периоде, тогда как между Антарктикой и Южной Америкой связь сохранялась еще в течение части четвертичного периода. В связи с перемещениями полюса в течение всего мезозоя и нижнетретичного периода климат Антарктики был умеренный. Лишь позднее он стал более суровым, но в четвертичном периоде был опять теплый, так что нынешнее оледенение этой суши совсем недавного происхождения.

В полном соответствии с данной теорией находится распространение многих растений южного полушария. Существующие уже с перьми, цикадовые (*Cycadeae*) ныне встречаются только в Южной Америке Южной Африке и Австралии. Так же распространены своеобразные и древние хвойные южного полушария (*Podocarpeae*, *Araucariaceae* род *Callitris* и т. д.). Для значительно более новых покрытосемянных Африка из этой связи уже выпадает, но для Южной Америки и Австралии (и Новой Зеландии) имеется ряд общих семейств и большое количество общих родов. Так например, бук южного полушария (*Nothofagus*) распространен в близких видах через Южную Америку и Огненную землю, с одной стороны, Австралию и Новую Зеландию, с другой стороны. Кроме того, *Nothofagus* известен также из четвертичных отложений о. Сеймур (Антарктика), вместе с ископаемой флорой, состоящей главным образом из нынешних южноамериканских элементов, отчасти же из чисто австралийских видов. Этими находками в полной мере подтверждается бывшее соединение Южной Америки с Австралией, а также быстрое изменение климата Антарктики.

Как видно из вышесказанного, общность происхождения фаунистических элементов Южной Америки и Австралии весьма вероятна. Тот факт, что в нашем случае Австралия, как связующее звено между Южной Америкой и Новой Зеландией, отсутствует, принципиально не изменяет вопроса. Очевидно *Nesierax* в Австралии вымер, так как он, будучи лесным обитателем, с постепенным осушением климата Австралии, все меньше и меньше находил подходящих стаций, а кроме того, был вытеснен куда более специализованным сапсаном (*Falco peregrinus*), проникшим недавно в Австралию из Южной Азии. В Новой Зеландии вообще сохранилось много реликтов, относящихся к фауне Австралийской области, но вымерших в самой Австралии.

Зоологический институт
Академии Наук.

ZOOLOGIE

ÜBER DIE GEGENSEITIGEN BEZIEHUNGEN DER SÜDAMERIKANISCHEN UND NEUSEELÄNDISCHEN FALKEN

Von B. STEGMANN

(Vorgelegt von S. Zernov, Mitglied der Akademie, d. 10. X. 1933)

I

Die Gruppe der eigentlichen Falken *(Falconinae)* ist über die ganze Welt verbreitet und enthält eine Anzahl von Arten, die grösstenteils nicht nur einem Kontinent angehören. Auf diese Weise sieht man zwischen den

meisten zoogeographischen Gebieten hinsichtlich der Falken keine grossen Unterschiede. Nur Südamerika steht in dieser Hinsicht vereinzelt da, indem es nur endemische Arten aufweist, mit alleiniger Ausnahme der Gebirgsländer der Anden, wo eine Unterart des fast weltweit verbreiteten Wanderfalken (*Falco peregrinus*) vorkommt.

Die für Südamerika charakteristischen Formen, eine grosse (*F. deiroleucus*) und zwei kleine (*F. albigularis* und (*F. fuscocaerulescens*) stellen in biologischer Hinsicht eine Parallele zu den grossen und kleinen Falken anderer Faunengebiete dar, doch unterscheiden sie sich von denselben in Zeichnung, Färbung und Morphologie auffallend und sind andrerseits untereinander recht ähnlich. Alle 3 Arten sind auf der Oberseite dunkelgrau bis schwärzlich und haben eine für Falken ganz einzig dastehende Zeichnung der Steuerfedern: auf dunkelgrauem oder schwärzlichem Grunde schmale durchgehende und scharf umgrenzte Querbänder von weisser oder grauweisser Färbung. Auch die Unterseite ist bei diesen Formen sehr einheitlich, aber ganz anders, als bei allen übrigen Falken gefärbt, nämlich Kehle und Brust hell mit einzelnen dunklen Schaftflecken, Bauchmitte und Seiten auf schwarzem Grunde schmal weiss quergebändert, Hosen und Unterschwanzdecken rostrot. Ausserdem fällt noch auf, dass bei allen 3 Arten der Schnabel für Falken sehr schmal, seitlich zusammengedrückt und auf dem First scharf ist. Dieses Merkmal bedingt eine stark abweichende Schädelform und deutet auf einen lang andauernden selbständigen Entwicklungsgang der südamerikanischen Falken hin.

Es scheint also, dass die südamerikanischen Falken eine eigene Gruppe bilden, die sich schon seit langer Zeit getrennt entwickelt und infolge mangelnder Konkurrenz eigene grosse und kleine Formen ausgebildet hat, die den grossen und kleinen Falken der übrigen Weltteile entsprechen. Diese Annahme wird durch erdgeschichtliche Befunde vollständig bekräftigt: bekanntlich war Südamerika während eines grossen Teiles der Tertiärzeit von Nordamerika getrennt und wurde die Landverbindung erst vor verhältnismässig kurzer Zeit wiederhergestellt. Zu dieser Zeit konnte auch der Wanderfalke von der Nearktis aus die jüngst erhobenen Anden besiedeln, während *F. fuscocaerulescens* in den südlichen Teil Nordamerikas eindrang.

Wie schon gesagt, sind die südamerikanischen Falken von allen übrigen sehr verschieden. Nun bewohnt aber. Neuseeland als endemische und dabei einzige Art der Gruppe ein eigentümlicher, ziemlich grosser, Falke, *Nesierax novae-zealandiae*, welcher von Prof. Suschkin auf Grund osteologischer Untersuchungen als die weitaus primitivste Form der ganzen Unterfamilie erkannt worden ist, dabei auch seinen äusseren Merkmalen nach sehr wenig spezialisiert zu sein scheint. Trotz ihren Eigentümlichkeiten ist diese Art in mancher Hinsicht den südamerikanischen Falken ähnlich, ist aber mit ihnen niemals verglichen worden. Die Zeichnung der Steuerfedern ist bei *Nesierax* genau dieselbe wie bei den südamerikanischen Falken. Diese Zeichnung wird sonst bei echten Falken nicht mehr gefunden, ist aber für die auch in Südamerika beheimateten primitiven Verwandten der Falken (*Micrastur* und *Herpetotheres*) charakteristisch. Alsdann ist die Unterseite von *Nesierax* auf hellem Grunde breit längsgestreift, an den Seiten auf dunklem Grunde hell quergefleckt, während Hosen und Unterschwanzdecken rostrot sind. Diese Zeichnung ist für Falken ungewöhnlich, doch kann aus ihr die Zeichnung der südamerikanischen Arten unschwer hergeleitet werden, umsomehr, als bei *F. deiroleucus* die ontogenetische Entwicklung derselben in ähnlicher Richtung vor sich geht. Ferner hat *Nesierax* auch einen schmalen Schnabel, was in Anbetracht der Herkunft

der Falken und ihrer Entwicklung ebenfalls als primitives Merkmal angesehen werden muss. Mit *F. fuscocaerulescens* hat *Nesierax* noch eine für Falken ganz einzige Bekleidung der Tarsen mit groben Schildern gemein, ausserdem einen enorm langen Schwanz und kurze Flügel, auch ein Zeichen geringer Spezialisation.

Aus allem diesem kann man ersehen, dass *Nesierax* am nächsten mit den südamerikanischen Falken verwandt ist, während alle übrigen Falken von dieser Art stark unterschieden sind. Es ist also daraufhin sehr wahrscheinlich, dass die zurzeit Südamerika und Neuseeland bewohnenden Arten gemeinsamer Herkunft sind.

II

Wie kann man sich nun die rezente Verbreitung nächstverwandter Formen über Südamerika und Neuseeland erklären? Augenscheinlich muss man die Möglichkeit einer vormaligen Verbindung dieser heutzutage ganz isolierten Areale annehmen. Eine solche Verbindung konnte aber nur über das zurzeit vollständig vereiste antarktische Festland stattgefunden haben.

Die Möglichkeit einer vormaligen antarktischen Landbrücke wurde schon mehrfach von Zoogeographen in Betracht gezogen, aber aus Mangel an erdgeschichtlichen Belegen immer wieder verworfen. Erst die glückliche Verbindung der Theorie der Kontinentalverschiebungen mit der Annahme der Polwanderungen gab eine einfache Begründung der hier geforderten Landverbindung. Nach Wegener („Die Entstehung der Kontinente und Ozeane“ 1922) waren im Palaeozoikum Südamerika mit Afrika und Australien sowohl untereinander, als auch mit der Antarktis verbunden, wodurch sowohl die zurzeit weit über die südliche Halbkugel verstreuten Spuren der permokarbonischen Vereisung, als auch die in denselben Gegenden gefundenen Reste der sehr einheitlichen *Glossopteris*-Flora, eine gemeinsame Herkunft erhalten. Weiter nimmt Wegener an, dass zu Anfange des Mesozoikums sich Afrika von dieser Landmasse loslöste, so dass weiterhin nur Südamerika über die Antarktis mit Australien verbunden blieb. Australien trennte sich von der Antarktis im Frühtertiär, während die Verbindung zwischen der letzteren und Südamerika erst im Spätquartär abbrach. Die Wanderung des Südpoles bedingte während des ganzen Mesozoikums und des Frühtertiärs in der Antarktis ein gemässigtes Klima, das erst später rauher wurde, aber im Quartär wieder gemässigt war, so dass die jetzige Vereisung dieser Landmasse ganz kürzlich begonnen hat.

Vollständig im Einklang mit diesen Annahmen steht die rezente Verbreitung vieler Pflanzen der südlichnen Halbkugel. Die schon seit dem Perm bekannten Cykadeen finden sich zurzeit in Südamerika, Südafrika und Australien, ebenso die für die südliche Halbkugel eigentümlichen primitiven Koniferen (Podocarpaceen, Araucariaceen, Gattung *Callitris*, etc.). Für die viel neueren Angiospermen scheidet schon Afrika in einer solchen Verbindung aus, doch ist eine Reihe von Familien und eine grosse Anzahl von Gattungen für Südamerika und Australien (mit Neuseeland) endemisch.[1]

So ist z. B. die Buche der südlichen Halbkugel (*Nothofagus*) in nahen Arten aus Südamerika und Feuerland einerseits, Australien und Neuseeland andreseits bekannt. Ausserdem ist aber *Nothofagus* auch in quartären Schichten der Seymour-Insel (Antarktis) gefunden worden, und zwar in einer Flora,

[1] Nach Irmscher („Pflanzenverbreitung und Entwicklung der Kontinente“ 1922) sind 6 Familien und etwa 50 Gattungen für Südamerika und Australien gemein.

deren Elemente hauptsächlich noch jetzt in Südamerika vorkommen, aber zum Teil nur aus Australien bekannt sind. Durch diesen Fund wird die einstige Verbindung Südamerikas mit Australien, sowie der schnelle, durch die Polwanderung bedingte Klimawechsel in der Antarktis über allen Zweifel gestellt.

Wie man sieht, wird die Möglichkeit einer gemeinsamen Herkunft südamerikanischer und australischer Faunenelemente durch die oben erwähnten Tatsachen sehr wahrscheinlich gemacht. Dass in unserem Falle Australien als Bindeglied zwischen Neuseeland und Südamerika fortfällt, ändert am Prinzip nichts. *Nesierax* ist wohl wahrscheinlich in Australien ausgestorben, da er erstens als echter Waldbewohner bei zunehmender Austrocknung des Australischen Klimas immer weniger passende Aufenthaltsorte fand und zweitens als primitive Form von dem kürzlich eingewanderten und sehr spezialisierten *F. peregrinus* verdrängt wurde. Hat ja doch Neuseeland eine ganze Reihe von Relikten aufzuweisen, die der Fauna des Australischen Gebietes angehören, aber in Australien selbst ausgestorben sind.

Zoologisches Institut
der Akademie der Wissenschaften.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ГЕНЕТИКА

С. Е. ХАРЛАНД

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ ВИДА

(*Представлено академиком Н. И. Вавиловым 3 XI 1933*)

Когда был вновь открыт закон Менделя, многие исследователи наследственности думали, что найден ключ к пониманию процесса возникновения видов и что менделизм бросит в этом направлении яркий свет. Однако от оптимизма скоро пришлось перейти к пессимизму, и в 1914 г. Бетсон провозглашает свою знаменитую „reductio ad absurdum", теорию „развертывания эволюции", по которой все признаки возникают путем потери менделевских доминантных факторов. Эта теория никем не принималась всерьез, даже самим Бетсоном. С горечью приходилось признаваться, что генетика не дает решения эволюционного процесса. В то же время дарвиновская теория эволюции путем естественного отбора была совершенно открыто оставлена многими, если не большинством генетиков, ибо наследственные изменения, с которыми имел дело менделизм, обычно проявляют отношения доминантов к рецессивам; последние обычно являются слабыми, относительно менее жизненными, и поэтому не могут быть основой изменчивости, которая могла быть использована естественным отбором в эволюции.

С развитием современной генетики, в связи с работами школы Моргана на дрозофиле, вопросы эволюции определенно отложены на полку, и только изредка можно слышать слабый голос, выражающий надежду, что мутации до некоторой степени имеют отношение к эволюции (см. Морган, Баур и др.).

Только совсем недавно вопрос о взаимоотношении генетики и эволюции снова стал занимать умы генетиков. В особенности привлекли внимание к этой проблеме работы Фишера, Холдена и Райта. Дарвиновская теория эволюции путем естественного отбора снова оказалась действенной в свете современных генетических исследований и снова занимает доминирующую роль, как это было до вторичного открытия закона Менделя.

Все более и более приходится убеждаться в том, что исследование междувидовых гибридов с генетической точки зрения может бросить яркий свет на эволюционный процесс. Сделано однако в этом направлении чрезвычайно мало: эксперимент почти не затронул, не осветил этой области, ибо бесплодие междувидовых гибридов у дрозофилы не дает возможности применить изумительную экспериментальную технику дрозофилистов к вопросу о междувидовых гибридах.

Подходящего материала для генетического изучения междувидовых гибридов найти не легко. В этом отношении род хлопчатника (*Gossypium*) в его видах представляет исключительно благоприятные условия для экспериментальной работы, включая сюда и виды, распространенные в культуре.

О результатах опытных генетических исследований, проведенных на этом роде, и о некоторых общих выводах из этих исследований я и имею в виду говорить здесь.

Род хлопчатника имеет представителей на всех континентах; он включает группы видов с 13 и 26 хромозомами как среди диких, так и культурных форм, и выявляет огромное разнообразие форм. Два из новосветских видов, характеризующиеся 26 хромозомами, представляют совершенно исключительные возможности и для выяснения генетического различия видов. Это будут виды *Gossypium hirsutum* L. (упланды), центром происхождения которых является, согласно Н. И. Вавилову, южная Мексика, и *Gossypium barbadense* L. (египетский хлопок), который возник в области Андов в Ю. Америке, вероятно в Перу или Эквадоре.

Эти два вида настолько морфологически различны, что у них нет ни одного идентичного признака, хотя они легко скрещиваются и не выявляют или почти не выявляют цитологических осложнений. Хотя виды морфологически обособлены, конъюгация хромозом, по крайней мере внешне, проходит совершенно нормально.

Оба эти вида несомненно были обособлены один от другого в течение очень длинного периода времени, вероятно нескольких миллионов лет.

Вопрос, который мы ставим, заключается в следующем: что же произойдет с генами, если два вида, по всей вероятности имеющие общее происхождение, будут изолированы в двух различных по климату областях в течение огромного промежутка времени.

Очень важно отметить, что оба вида — как *hirsutum*, так и *barbadense* — обладают рядом гомологичных признаков. В обоих видах имеются такие пары признаков, как красный и зеленый лист, желтый и кремовый венчик, присутствие и отсутствие пятна при основании лепестков венчика и т. д. Эта гомология относится практически ко всем признакам, что дало возможность применить соответственную методику для экспериментальной работы.

Пара гомологичных признаков:—присутствие и отсутствие крупного характерного пятна при основании лепестков венчика, — была сначала исследована в пределах двух отдельных видов, а затем были сделаны опыты междувидового скрещивания и также было изучено поведение этого признака.

Пятно, характерное для *barbadense*, оказалось обусловленным сравнительно сложным рядом множественной аллеломорфы, выявляющей фенотипически прогрессию малых пятен по размеру. К той же серии оказался принадлежащим и признак красной окраски листвы. Члены этого ряда могут быть описаны следующим образом: полное пятно, промежуточное пятно, слабое пятно, отсутствие пятна и красные листья. Если скрестить в пределах вида форму с крупным пятном с формой без пятна, то наблюдаются обычные отношения 3 : 1, т. е. три части растений с пятном к одной части особой без пятна во втором поколении.

В упландах (*hirsutum*) имеются только типы с крупным пятном и без пятна. Если скрестить в этом виде формы с пятном и без пятна, то они также дают простые менделевские отношения во втором поколении 3 : 1.

Если скрестить *barbadense* с *hirsutum* и взять в качестве родителей *barbadense* с пятном и *hirsutum* без пятна, то мы уже не получаем таких простых отношений, наоборот, во втором поколении выявляется картина трансгрессирующей (blending) „слепой“ наследственности. Проявляется настолько сложная картина мелких степеней в размере и интенсивности пятна, что классификация растений становится совершенно невозможной.

Не лучшие результаты дает и третье поколение. Иногда как-будто наблюдается приближение к отношению 3 : 1, но наблюдаются и случаи видимого доминирования отсутствия пятна над присутствием его.

Отсюда можно было заключить, что пятно у вида *barbadense* надо рассматривать, как сложный признак, обусловленный основными или главным геном в сопровождении целого ряда гено-модификаторов, усиливающих выражение пятна.

У *Gossypium hirsutum* без пятна можно было предполагать отсутствие основного гена или генов-модификаторов, вызывающих усиление пятна, и таким образом понять проявление мелких градаций по признаку пятна в междувидовом скрещивании во втором поколении. Перенесение пятна *barbadense* на основу *hirsutum* путем повторных обратных скрещиваний дало в конечном итоге новый тип со слабым пятном, и такое явление можно было понимать как выражение гена полного пятна *barbadense*, от которого отделены, отщеплены гены-модификаторы, вызывающие интенсификацию пятна, что вызвано положением их на генотипической основе *hirsutum*.

Последние исследования показали, что пятно упланда (*hirsutum*) является членом множественной аллеломорфы пятна *barbadense* и таким образом было установлено, что второй тип пятна лепестков венчика в *hirsutum* и *barbadense* генетически построены по-разному.

Основные гены не являются идентичными, но аллеломорфными, и ген *hirsutum* может вызвать проявление своего полного эффекта на генетической основе упланда (*hirsutum*). В то же время эта генетическая основа упланда сводит пятно *barbadense* почти на нет.

Мы имеем таким образом частичный ответ на вопрос, какого рода генетические изменения существуют в гомологических признаках двух различных видов того же самого рода. Этот ответ следующий: именно, что признак в обоих видах состоит из основного гена с рядом генов-модификаторов, усиливающих эффект.

При этом основные гены обоих видов не идентичны, но представляют аллеломорфу, и каждый из этих основных генов сопровождается его собственной особой системой генов-модификаторов.

Открытие, что гомологические признаки построены генетически поразному в двух видах, привело к следующему вопросу: обладают ли эти два вида какими-либо общими генами или гены одного вида все являются аллеломорфами генов другого вида? Частично ответ на этот вопрос мы получили. Было установлено, что из 10 исследованных доминатных генов только один, вероятно, идентичен в обоих видах. Все опыты показывают также, что признаки, которые унаследуются просто по Менделю, когда скрещивание идет в пределах вида, в междувидовых скрещиваниях выражают большую сложность. При этом обнаруживается, что различаются не только основные гены, которые можно генетически анализировать в обоих видах, но что каждый из этих генов сопровождается сложным рядом генов-модификаторов, специфичных для основных генов разных видов. Мы можем таким образом предположить, что первые ступени в эволюции вида это — образование новой множественной аллеломорфы, которая отличается от старой тем, что она подвержена уже действию нового комплекса генов-модификаторов. Таким образом создается возможность преобразования новых признаков путем естественного отбора генов-модификаторов, усиливающих эффект, действующих в определенном направлении.

Дальнейшие исследования бросили еще свет на генетические различия между упландами (*hirsutum*) и египтянами (*barbadense*). Было изучено

генетически поведение мутанта, известного под названием „Кринклед“ (Crinkled), особой формы с курчавыми суженными листьями. Такая форма мутации встречается сравнительно часто в виде *barbadense*; при этом вид проявляет простые менделевские отношения — 3 нормальных к 1 курчавому во втором поколении.

Такого рода мутации не встречаются в *hirsutum*, хотя было исследовано очень большое количество растений этого вида.

Таким образом мы имеем дополнительное ясное доказательство того, что мутабильность (изменчивость) локусов в хромозомах определяется целым генотипом.

Скрещивание курчавой мутации *barbadense* с нормальным *hirsutum* дало промежуточные формы в первом поколении и обычную трансгрессирующую (blending) наследственность во втором поколении. Целый ряд промежуточных типов может быть прослежен во втором поколении от нормального до курчавого типа, даже более крайнего, чем исходный мутант. Опять-таки ясно, что взаимоотношение аллеломорфы нормали и курчавости осложняется рядом генов-модификаторов, привнесенных из упланда.

Путем 7 обратных скрещиваний признак курчавости мутанта был перенесен на основу чистого вида *hirsutum*, и унаследование этого признака снова стало совершенно простым.

Первое поколение нормального *hirsutum* с курчавым *hirsutum* проявило себя нормально или почти таковым; во втором же поколении наблюдалось отношение 3 нормальных к 1 курчавому растению.

Фишер недавно выдвинул теорию доминантности, которая привлекла большое внимание. Кратко она исходит из следующих положений: 1) из того, что, насколько мы знаем в настоящее время, эволюционное значение имеет только генетический механизм, связанный с заменой того или другого гена его аллеломорфой, и 2) что „дикий тип“ обычно является доминантным в отношении ко всем мутантам. Отсюда надо предполагать существование какого-то процесса в природе, в силу которого „дикий тип“ становится доминантным в отношении к мутантам. Фишер полагает, что в начале мутант появляется, в виде гетерозиготы, выявляя промежуточные признаки, и уступает в жизнеспособности „дикому типу“.

В течение длинного периода времени гены-модификаторы воздействуют на промежуточную форму мутанта, повышают его жизненность и постепенно преобразуют фенотипически в „дикий тип“, что приводит к полной доминантности. Другими словами, доминантность достигается селекцией генов-модификаторов, которые сдвигают тип в сторону „дикого“.

Эта теория была в основном принята рядом генетиков и подверглась в то же время критике со стороны других. По мнению американского генетика Райта было бы совершенно исключительным событием, если бы гены-модификаторы, обусловливающие доминантность, не будучи сами по себе селекционного значения (т. е. не будучи значащими для отбора), стали отбираться только потому, что они улучшают гетерозиготную мутацию, которая к тому же выявляется в виде не чаще, чем один раз на миллион случаев.

Опыты, приведенные нами, заставляют меня совершенно опровергнуть теорию Фишера. В виде упланда (*hirsutum*), в котором мутации курчавости совершенно не встречаются, тем не менее имеет место доминирование нормального типа над этой мутацией. Доминирование поэтому не идет таким образом, как предполагает Фишер, но обусловливается комплексом генов-модификаторов, которые имеют селекционное значение сами по себе. Другими словами, генетический комплекс, который является

продуктом естественного отбора и обусловливает переживание формы в природе, в то же время является доминирующим комплексом.

Гены-модификаторы, определяющие доминирование, таким образом являются генами, повышающими жизнеспособность вида.

При скрещивании искусственно полученной формы *hirsutum* с курчавыми листьями и нормальной формы *barbadense* наблюдается обычно трансгрессирующая наследственность во втором поколении. Таким образом видно, что доминирование нормальной формы над курчавой у этих двух видов достигается двумя совершенно различными путями и что при скрещивании их между собой происходит взаимная дезинтеграция двух систем генов-модификаторов, определяющих доминирование. Полное доминирование может быть получено в результате наличия той или другой системы генов-модификаторов, и можно показать, что в выделенных гомозиготных типах, содержащих смесь генов *barbadense* и *hirsutum*, расщепляющихся только в локусе курчавости, гетерозигота является промежуточной; доминирование в данном случае будет не полное.

Перейдем к общим выводам.

Мы видели на видах *G. barbadense* и *G. hirsutum*, что продолжительное обособление в течение геологических эпох привело к глубоким генетическим изменениям. Многие гены перешли в новые системы множественных аллеломорфов; гомологичные признаки сделались генетически построенными совершенно по-разному, и весь комплекс доминантности стал различен у этих двух видов. Таким образом мы формулируем нашу концепцию генетической конституции видов в кратком установлении, что в действительности гены-модификаторы составляют виды, и что в результате географической изоляции возникают новые гены, образуются новые координированые системы генов-модификаторов, вырабатываются новые механизмы доминантности. Генетические исследования других видов рода хлопчатника показывают, что степень родства видов в пределах рода может быть изучена в терминах комплексов генов-модификаторов. Так, если новый вид выявляет очень сложную картину расщепления при скрещивании с курчавой формой *barbadense* и значительно менее сложное расщепление при скрещивании с курчавым *hirsutum*, мы можем заключить, что данный вид систематически ближе к *hirsutum*, чем к *barbadense*. Путем скрещивания определенных мутантов с различными видами, путем помещения определенных генов в определенную генотипическую среду мы получаем новые данные, по которым можем определить точное систематическое положение вида в отношении других видов в пределах рода. Систематика таким образом увязывается с генетикой и цитологией, и определение родственных отношений видов перестает быть только результатом мнений, основанных на изучении гербарных образцов.

Объяснение закона гомологических рядов Н. И. Вавилова представляет значительный интерес, но можно итти дальше, исходя из концепции, что в двух видах тот же самый признак или орган с течением времени становится построенным по-разному с генетической точки зрения. Мы имеем ясное указание, что признак или орган не является генетически статическим, но находится в динамическом состоянии. Гены, выражением которых являются признаки, должны постепенно меняться, в соответствии с чем будут отбираться их аллеломорфы, усиливая соответственно физиологические процессы. Между органами и функциями должна быть постоянная борьба, определяющая отбор того или другого члена пар аллеломорф. С динамической точки зрения на органы и функции мы в состоянии

понять, как такие органы, как глаз, общие для всех позвоночных, сохраняют в основном сходство в структуре и функции, хотя гены, определяющие их, изменились в течение эволюционного процесса. Нет никаких оснований предполагать, что гомологичные органы имеют что-то общее генетически.

Динамическая концепция эволюции функции также объясняет замечательные результаты, полученные Гольдшмидтом в его скрещивании европейских и японских рас непарного шелкопряда. Гольдшмидт получил ряд интерсексов в этом скрещивании, которые он объясняет на основе теории, допускающей количественное различие в потенциях половых генов.

Проще предположить, что в результате географической изоляции, различных экологических сред весь половой механизм этих рас построен различно в разных обособленных областях. Отсюда при скрещивании японской и европейской расы проявляется взаимная дезинтеграция обоих половых механизмов, ведущих к выявлению интерсексов.

На этом я заканчиваю свои рассуждения. Объяснения, которые я здесь выдвинул, основаны на результатах опытов, и мне кажется, что они заслуживают внимания, во всяком случае применительно к роду хлопчатника. В какой мере процессы, демонстрированные мною вам на примере рода хлопчатника, имеют место в других видах, других родах, нельзя предсказать. В других родах нужно принимать во внимание цитологические осложнения, которые могут иметь большое значение. Но во всяком случае нам кажется, что мы до некоторой степени приблизились к пониманию того, каким образом природа производит новые виды на основе неисчерпаемого материала, ей доступного, и в колоссальные промежутки времени, которыми она располагает.*

GENETICS

THE GENETIC CONCEPTION OF THE SPECIES

By S. E. HARLAND

(*Communicated by N. Vavilov, Member of the Academy, the 3. XI. 1933*)

At the time of the rediscovery of Mendel's law it was thought by many students of heredity that the key to the method by which species had evolved was now available, and that Mendelian studies would throw great light on this question. This optimism soon gave way to pessimism, and in 1914 Bateson was led to enunciate his famous *reductio ad absurdum*, — the „unpacking theory" of evolution, by which all characters were supposed to have originated by loss of Mendelian dominant factors. This theory was never taken seriously, even by Bateson himself, and it was regretfully

* Статья д-ра С. Э. Харланда, по своему размеру значительно превышающая размер, установленный для „Докладов Академии Наук", печатается ввиде исключения без сокращений вследствие отъезда автора за-границу.

admitted that genetics offered no solution of the evolutionary process. At the same time, the Darwinian theory of evolution by natural selection was quite openly abandoned by many if not most geneticists, since the hereditary variations upon which Mendelian studies were conducted possessed usually the relationship of dominant and recessive, the latter being often weak and relatively unviable, and admittedly not the kind of variation which natural selection could make use of in evolution.

With the development of modern genetics by the Drosophila school there was a vertual shelving of the evolution question and only a faint voice was heard here and there to express belief that mutations were in some way concerned in evolution (vide Morgan, Baur et al.).

It is only quite recently that the question of the relationship of genetics to evolution has again begun to occupy the minds of geneticists, the principal stimulating influences being the writings of Fisher, Haldave and Wright. The Darwinian theory of evolution by natural selection is now capable of reconciliation with modern genetical studies, and is again in the predominating position which it occupied before the rediscovery of Mendel's law.

It is increasingly recognised that the study of species hybrids from a genetical standpoint could throw great light on the evolutionary process. But at the same time there has been little experimental work of a conclusive or vene enlightening nature since the inter-sterility of Drosophila species prevented the application of the magnificent experimental technique of that school of workers to the question of species hybrids. It is quite clear that a study of species hybrids could give some clue on the process of evolution.

Suitable experimental material for the genetic study of species hybrids is not very common, but in the genus *Gossypium,* to which the important commercial cottons belong, we find a number of species eminently adopted for the purpose. It is with some experimental data from genetic studies in this genus and some deductions therefrom that I propose to deal here.

The Genus *Gossypium* possesses representatives in all continents. It includes a 13 chromosome and a 26 chromosome group of species with both wild and cultivated forms showing great diversity. Two of the 26 chromosome New World species offer quite extraordinary possibilities for the elucidation of the genetic differences in species. These are *G. hirsutum* L. (Upland cotton), the centre of origin of which, following Vavilov, is in Southern Mexico, and *G. barbadense* L. (Egyptian cotton), which originated in the Andean region of South America — probably in Peru or Ecuador. These two species are so different morphologically that no single character is identical, though they cross quite readily with few or no cytological complications. Though the species are morphologically far apart, the conjugation of the chromosomes is apparently quite normal. Now these two species have undoubtedly been separated from each other far a long period of time, probably for some millions of years. The question we have to ask is — what happens to the genes, when two species, presumably having a common origin, are isolated in two different climatic areas for such an enormous period of time.

A point of importance is that both *hirsutum* and *barbadense* possess a series of homologous characters. In both species are such pairs of characters as red and green leaf, yellow and cream corolla, presence and absence of petal spot etc. This homology applies to practically all charac-

ters, so that in our experimental work we adopted the following procedure. A pair of homologous characters — presence and absence of the large, characteristic spot at the base of the petal, was studied first within the confines of the two individual species, and then in inter-specific crosses. The *barbadense* spot proved to be a member of a rather complex multiple allelomorph series of types with progressively smaller spots, and the character red-leaf also proved to belong to the same series. The members of the series can be described as follows: large (full) spot, intermediate spot, weak spot, no spot, and red-leaf. The cross of large spot by no spot gave the usual 3:1 ratio of spotted to spotless in F_2.

In *hirsutum* only the types large spot and spotless are present. The cross large spot by spotless in this species also gave a simple 3:1 ratio in the second generation.

In *barbadense* (spotted) by *hirsutum* (spotless) such simple results were not obtained, but instead the F_2 exhibited the phenomenon known as 'blending inheritance', and a series of such minute gradations in the size and intensity of the spot appeared, that classification of the plants was quite impossible. Nor did the F_3 generation yeild better results. Sometimes the 3:1 ratio would apparently occur, but cases of apparent dominance of spotless over spotted were also seen. It was concluded that the *barbadense* spot must be regarded as a compound character consisting of a main or basal gene — together with a series of plus intensifying, the expression of the spot character. *Hirsutum* could be regarded as not possessing without either the basal gene or the plus modifiers, hence the minute gradations in the spot of the interspecific F_2. Transference of the *barbadense* spot by repeated backcrossings to a *hirsutum* background finally gave a new type very weakly spotted, and this could be regarded as the manifestation of the *barbadense* full spot gene, denuded or stripped of its plus modifiers by being placed upon a *hirsutum* genotypic background. Subsequent work showed that *hirsutum* spot was a member of the *barbadense* spot multiple allelomorphic series. It is thus established that the two types of petal spot in *hirsutum* and *barbadense* are not genetically constructed in the same manner. The basal genes are not identical but allelomorphic and the *hirsutum* gene is able to produce its full effect on a background (*hirsutum*) which reduces the *barbadense* spot almost to vanishing point.

We thus have a partial answer to the question of what genetic differences exist in a homologous character in two different species of the same genus. The answer is that character in both species may consist of a basal gene with plus modifiers, the basal genes being not identical but merely allelomorphic and each accompanied by its own peculiar system of modifiers.

The discovery that homologous characters became built up in a different genetical manner in the two species led to the following question.

Do these two species contain any genes in common or are the genes of one species all allelomorphic of the genes of the other species? A partial answer to this question is available, and it has been concluded that of ten dominant genes investigated, only one is probably identical in the two species.

All experiments show also that characters which are inherited in simple Mendelian fashion within the species, exhibit great complexity in the interspecies cross, indicating that not only do the genes capable of genetic analyses differ in the two species, but that each gene is accompanied by a modifiers complex which is specific to the gene in question.

We may thus suggest that the first step in the evolution of a species is the production of new multiple allelomorphs which differ from the old in their capability of being influenced or affected by new modifier complexes, thus rendering possible the building up of new characters through natural selection of plus modifiers operating in the given direction.

Much farther light has been thrown on the genetic differences which exist, between *hirsutum* and *barbadense* by the study of the genetic behaviour of the mutant known as 'Crinkled'. Crinkled occurs relatively frequently as a mutant in *barbadense* and in that species exhibit the simple Mendelian behaviour of 3 Normal : 1 Crinkled in F_2. The mutant does not occur in *hirsutum*, so that we have an additional clear proof that the mutability of a locus is conditioned by the genotype as a whole.

Crosses of *barbadense* Crinkled with *hirsutum* normal give F_1 intermediate, and the usual blending inheritance in F_2. A complete range of types occurs in F_2 ranging from normal to a type of Crinkled more extreme even than the original mutant. It is again clear that the allelomorphic relationship between normal and Crinkled is complicated by a series of modifying genes from *hirsutum*. By means of seven back-crosses, the Crinkled mutant was transferred to a pure *hirsutum* background, and the inheritance became quite simple again. The F_1 of *hirsutum* normal by *hirsutum* crinkled — was normal or nearly so, and the ratio of 3 Normal 1 Crinkled was obtained in F_2.

Fisher has put forward a theory of dominance which has attracted much attention. Briefly he states that since the substitution of a gene for its allelomorph is the only genetic mechanism we are acquainted with which can be of evolutionary significance, and since the 'Wild type' is dominant to practically all mutants, there must be some process going on in nature, whereby the 'Wild type' becomes dominant to mutants. He believes that the first appearance of a mutant in the species will be as a heterozygote intermediate and inferior in viability to the 'Wild type'. In the course of a long period of time, modifying genes will affect the intermediate mutant, improve its viability, and at the same time gradually convert it phenotypically into the 'Wild type', when complete dominance results.

This theory has been accepted in the main by some geneticists and criticized by others. Sewall Wright states that it is an extraordinary thing if modifying genes for dominance not of selective value on their own account, could be selected merely because they improve a heterozygote mutation which may not occur in the species more than once in million times.

The experiments which we have carried out seem to me completely to disprove the Fisher theory. In *hirsutum*, — a species in which Crinkled does not occur at all — complete dominance of normal nevertheless exists. Dominance cannot therefore have been attained in the manner suggested by Fisher, but is due to a modifier complex of genes which are of selective value on their own account. That is a genetic complex which is the product of natural selection, and confers the ability to survive in nature, is also a dominance complex.

Dominance modifiers are thus genes which improve the general power to live of the species.

In crosses between *hirsutum* — Crinkled and *barbadense* normal, the usual type of blending occurs in F_2. It is thus demonstrated that dominance of normal to Crinkled in these two species is attained in two quite different ways, and that in a cross between them there occurs mutual disintegration of the two dominance modifiers systems. Complete dominance can be pro-

duced in the presence of either one or the other modifier system, and it can be shown that in extracted homozygous types which contain a mixture of *barbadense* and *hirsutum* genes, and which are segregating only for the Crinkled locus — the heterozygote tends to be intermediate with dominance thus incomplete.

Some general considerations may now be discussed.

We have seen in the two species *G. barbadense* and *G. hirsutum*, that long separation over geological time has produced profound genetic changes. Many genes have evolved into new multiple allelomorphs, homologous characters have become genetically quite differently constructed, and the whole dominance complex has become different in the two species.

We may put forward our conception of the genetic constitution of the species in the brief statement that the modifiers really constitute the species, — and that as a consequence of geographical isolation evolution takes place by the evolution of new genes, by the production of new co-ordinated modifier systems, and by the elaboration of new dominance mechanisms.

Genetic studies of other species in the genus indicate that the degree of relationship of species within the genus can be studied in terms of modifier complexes. Thus, if a new species exhibits very complicated segregation with *barbadense* Crinkled and much less complicated segregation with *hirsutum* Crinkled we can say that the species is taxonomically closer to *hirsutum* than to *barbadense*. By placing selected mutants on different species background we are provided with genetic material by which the exact taxonomic position of a species in relation to other species in the genus can be determined. Taxonomy thus becomes merged in genetics and cytology and the determination of specific relationship ceases to be merely a matter of opinion about herbarium specimens.

The emergence of some kind of provisional explanation of the Vavilov law of Homologous variation is of extensive interest, but an even wider synthesis may result from the conception that in two species the same character or organ in course of time becomes differently constructed from the genetical standpoint. We have a clear indication that a character or organ is not genetically in a static but is in a dynamic condition. The genes, as a manifestation of which the character developes, must be continually changing, according to whether their allelomorphs are selected to strengthen other physiological processes. There must be continual competition between different organs or functions for the selection of one or the other member of a pair of allelomorphs.

On the dynamic view of organs and functions we are able to see how organs such as the eye, which are common to all vertebrate animals preserve their essential similarity in structure or function, through the genes responsible for the organ must have become wholly altered during the evolutionary process, since there is now no reason to suppose that homologous organs have anything genetically in common.

The dynamic conception of the evolution of function serves also to explain the remarkable results obtained by Goldschmidt in his crosses between European and Japanese races of the Gipsy moth *(Lymantria dispar)*. Goldschmidt obtained inter-sexes in these crosses, but explains the results on a theory involving the assumption of quantitative potencies of the sex genes.

It is simpler to assume that as a consequence of geographical isolation and different ecological environment, the whole sex mechanism becomes built up differently in the two widely separated areas. Thus on crossing

there is mutual disintegration of the two sex mechanisms leading to the production of inter-sexes.

With these considerations I will close. The interpretations which I have placed upon our experimental results seem to me to be valid so far as the genus *Gossypium* is concerned. To what extent the processes demonstrated for *Gossypium* have occurred in other species and in other genera cannot be predicted, and cytological considerations in other genera must play a large part. We do seem, however, to have caught a glimpse of how Nature is working to produce new species in the inexhaustible material which she possesses. and in the enormous time which she has at her disposal.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ГЕОМОРФОЛОГИЯ

С. Ю. ГЕЛЛЕР и В. Н. КУНИН

О ПРОИСХОЖДЕНИИ СОВРЕМЕННЫХ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ПЕСЧАНЫХ НАКОПЛЕНИЙ

(Представлено академиком А. Е. Ферсманом 5 X 1933)

При рассмотрении географического распределения современных континентальных песчаных пространств с определенностью вырисовывается факт их приуроченности к районам прошлой или современной деятельности речных потоков.

Это положение подтверждается многочисленными примерами. Можно указать на пески Ливийской пустыни (1, 2, 3), простирающиеся на левобережьи пески Нила. Таковы пески пустыни Тарр (4, 5, 6), покрывающие пространства, граничащие с Индом. Отметим песчаные массивы полесско-приднепровские (7, 8, 9) и придонские (10); песчаные пространства Минусинского края, расположенные в районе стыка русел Абакана, Енисея, Тубы (11). Укажем, наконец, на песчаные массивы Средней Азии, где Каракумы Туркмении (12, 13), Муюнкумы, пески Сары-Ишик-Отрау приурочены соответственно к районам деятельности рек Аму-дарьи, Чу и Таласса, и, наконец, Или, Баканасов, Каратала и Ак-су.

Нет необходимости продолжать список примеров. Указанная закономерность прослеживается для всех более или менее значительных массивов песчаных континентальных накоплений на поверхности земного шара. Можно утверждать, что сейчас неизвестно ни одного значительного района распространения континентальных песков, который в той или иной мере не был бы связан с деятельностью поверхностных текучих вод.

Несомненно, не случайную и не чисто внешнюю связь представляет эта строгая приуроченность континентальных песков к речным потокам. Для отдельных песчаных массивов, например, для полесско-приднепровских, уже с убедительной ясностью выявлена генетическая их зависимость от деятельности речных потоков. Работы, главным образом, последних лет показали, что пески эти представляют аллювиальные наносы, слагающие террасы Припяти и Днепра (7, 8).

Если мы обратимся теперь к основным современным песчаным пространствам, из которых для краткости приведем лишь несколько примеров, — мы увидим, что, хотя они простираются на большое расстояние от современных рек, указанная генетическая связь песчаных отложений с речной деятельностью выявится не менее рельефно.

Совсем недавно А. Г. Гаель установил подобный факт для песков северного Приаралья, показав, что они также слагают древние речные террасы (14). Хорошую иллюстрацию того же явления представляет Египет. Здесь высокое правобережье Нила совершенно лишено песчаных покровов. Между тем более низменное левобережье его, — Ливийская пустыня, — в значительной мере покрыто песками, причем пески эти приурочены к району ограниченному древним западным и современным рус-

лом Нила, и, таким образом, показывают путь постепенного перемещения реки. Весьма сходная картина наблюдается для песков пустыни Тарр. Здесь район их распространения прорезанный многочисленными, ныне сухими руслами древнего Инда, также показывает перемещение русла этой реки. Такая же, в общих чертах, схема намечается и для песков занимающих Центрально-Азиатскую впадину. И здесь пески покрывают обширные пространства, где также происходило блуждание реки Яркенддарьи — Тарима и притоков. Еще Богданович (15) отмечал громадный размах этих перемещений, достигавших здесь сотен км. Нам представляется, что во всех указанных случаях пески, строго приуроченные к районам перемещений русел, дают право рассматривать их как несомненно речные наносы, отложенные во время блужданий и перемещений речных русел. Отметим здесь, что та же картина вырисовывается за последнее время и для Закаспийских Каракумов, которые с этой точки зрения можно рассматривать как полигенетическую (16) террасу древней Аму-дарьи. Мысль о речном, аму-дарьинском происхождении каракумских песков, впрочем, не нова и высказывалась еще А. В. Каульбарсом (17) и В. А. Обручевым (18), без достаточного, однако, обоснования фактическими данными. Отметим, что и наименее еще изученная и, повидимому, наиболее обширная из областей песчаных накоплений — песчаные пространства Аравии — также не составляют исключения из указанного правила: целая система мощных вади спускается с окружающих возвышенностей в обширную покрытую песками низину южной Аравии — пустыню Rub'al Khali (19, 20, 21, 22, 23). Эти вади и являлись, повидимому, путями, по которым водные потоки доставили всю массу песчаного материала в низину. Мало обоснованным представляется нам предположение Lesch'a (19) об эоловом способе образования этих песчаных пространств.

Напомним, наконец, о чрезвычайной распространенности грядовых форм среди континентальных песчаных пространств, т. е. о приуроченности к ним форм рельефа, созданных речной деятельностью (24, 25).

Суммируя приведенные факты мы неизбежно приходим к выводу об аллювиальном происхождении огромного большинства современных континентальных песчаных накоплений

Здесь уместно подчеркнуть, что этот общий вывод, — к которому мы пришли из рассмотрения географического распространения и геоморфологических условий районов занятых континентальными песками — применительно к пескам Сахары сделан не так давно L. Cayeux (26) на основе петрографического их изучения.

В этом освещении вполне понятным становится факт сравнительно неширокого распространения песчаных образований современных пустынь. Районы занятые здесь песками, являются древними аренами деятельности речных потоков. Там где нет песков либо отсутствовала эта деятельность, либо пески заменяются иными аллювиальными отложениями. Этот факт относительной бедности пустынь песками, установленный сравнительно недавно, не может быть удовлетворительно объяснен эоловой гипотезой происхождения песков, которой на ряду со слабой изученностью вопроса мы и обязаны были первоначальным представлениям об обширном песчаном плаще, покрывающем почти всю огромную площадь пустынь.

Важно отметить, что заключение полученное здесь для современных континентальных песчаных отложений вполне согласуется с выводом, к которому пришел Б. Л. Личков (27) в отношении древних песчаников на основе исторического освещения вопроса.

Укажем, наконец, что проводимая в настоящей статье трактовка происхождения континентальных песчаных пространств, позволяет, как нам думается, подходить с большей определенностью к изображению на геологических картах упомянутых песков, объединив их по генетическому принципу с прочими аллювиальными отложениями и выделяя возрастные соотношения.

Геоморфологический институт
Академии Наук.

GÉOMORPHOLOGIE

SUR L'ORIGINE DES ACCUMULATIONS DE SABLES CONTINENTALES RÉCENTES

Par S. HELLER et V. KUNIN

(Présenté par A. Fersmann, de l'Académie, le 5. X. 1933)

Lorsque nous envisageons la distribution géographique des terrains sablonneux continentaux de formation récente, nous voyons se dessiner avec une évidence singuliére le fait de leur coïncidence avec les régions d'activité ancienne ou récente de grands cours fluviaux.

Cette proposition générale trouve sa confirmation dans de nombreux exemples. Nous indiquerons les sables du désert de Libye (1, 2, 3), s'étendant le long de la rive gauche du Nil. Il en est de même pour les sables du désert de Tarr (4, 5, 6) qui recouvrent des territoires avoisinant l'Indus. Signalons dans les confins de l'Union des RSS les massifs sableux du Polésié, ceux des rives du Dniépr (7, 8, 9), du Don (10); les espaces sablonneux du pays de Minoussinsk, situés dans la région de la convergence des lits de l'Abakan, de l'Iénisséï, de la Touba. (11). Enfin, il faut mentionner les massives sableux du Turkestan occidental où les karakoumes de Turcomanie (12, 13), les Mouyoun-koumos, les sables de Sary-Ishik-Otraou sont rattachés à leur tour aux régions d'activité des fleuves Amou-daria pour les premiers, Tchou et Talasse pour les seconds et ili, Bakanasse, Karatal et Ak-sou pour les derniers.

Il importe peu de multiplier les exemples. Les rapports réguliers susindiqués, loin de pouvoir être ramenés à des coïncidences fortuites ou à des liaisons purement extérieures, se laissent établir pour tous les massives d'accumulations sableuses continentales tant soit peu importantes sur toute le pourtour du globe. Il est permis d'affirmer qu'à l'heure actuelle nous ne connaissons pas une seule région d'extension de sables continentaux qui ne fût pas dans une certaine mesure liée à l'activité des eaux superficielles courantes. Pour certains massives sableux, par exemple ceux des régions attenant au Polésié et au Dniépr, la dépendance de leur genèse de l'activité des courants fluviaux a été mise en lumiére avec une évidence péremptoire. Les travaux des ces dernières années, notamment, ont montré que ces sables sont des dépôts alluviaux, composant les terrasses du Pripiat et du Dniépr (7, 8).

Si nous passons maintenant à la considération des principaux espaces sablonneux récentes, nous verrons que nonobstant les grandes distances qui les séparent des fleuves d'aujourd'hui la liaison génétique des dépôts sableux avec l'activité fluviale n'en paraîtra pas moins saillante.

Tout récemment A. Gaël a constaté un fait semlable pour les sables de la région du nord de l'Aral, faisant voir que ces sables aussi formaient des terrasses fluviales anciennes (14). L'Egypte nous offre un excellent exemple du même phénomène. Ici le rivage droit élevé du Nil est dans son entier dénué de tout couvert de sable. Par contre le rivage gauche, plus bas, — le désert de Libye — est dans une large mesure recouvert de sables; ces sables se rattachant précisément à la région limitée par l'ancien lit du Nil à l'ouest et par le lit actuel et servant ainsi de jalons pour marquer les étapes consécutives du déplacement du lit du grand fleuve. Un tableau fort ressemblant se peut observer pour les sables du désert de Tarr. Ici, toute l'étendue en est sillonée de lits nombreux, aujourd'hui desséchés de l'Indus ancien, signalant de même le jeu des migrations du lit de ce grand fleuve. Un schéma pareil se dessine aussi dans les grandes lignes, pour les sables occupant la vaste dépression d'Asie Centrale. Ici également les sables recouvrent de vastes territoires à travers lesquels s'échelonnent les cours successifs du Yarkand-daria — Tarym et de ses affluents. Déjà K. Bogdanovitch (15) a signalé l'énorme amplitude de ces écarts se chiffrant ici par centaines de kilomètres. Il nous revient que dans tous les cas cités les sables, strictement rattachés aux régions de variation des cours d'eau sont à considérer comme des dépôts incontestablement fluviaux, formés pendant les hésitations et déplacements de lits de fleuves. Faisons remarquer ici que la même situation se reproduit de nos jours pour les Karakoumes transcaspiens qu'il est permis à ce point de vue de regarder comme une terrasse polygénétique (16) de l'ancien Amoudaria. L'idée de l'origine fluviale due à l'Amou-daria des sables de Karakoumes n'est pas neuve d'ailleurs, et a été exprimée déjà par A. Kaulbars (17) et V. Obrutchev (18) mais sans données de fait à l'appui. Il y a lieu de rappeler aussi que la région du globe la moins explorée encore et peut être la plus étendue d'accumulations sableuses — les vastes sables d'Arabie — ne fait pas exception à la règle: tout un système de puissants „wadi" descend des hauteurs environnantes dans la vaste basse plaine sablonneuse de l'Arabie méridionale, le désert Rub'al Khali (19, 20, 21, 22, 23). C'est bien les wadi qui, de toute évidence, ont servi de voies aux courants d'eau pour précipiter vers la plaine ces prodigieuses masses de sable. Par contre, l'opinion de W. Lesch (19), soutenant la conjecture d'un mode éolique de formation des ces massives sableux nous paraît peu fondée.

Rappelons, enfin, l'extrême fréquence des formes de relief en chaînes dans les massives sableux continentaux, c. à. d. les rapports qui relient à ces sables les formes du relief créées par l'activité fluviale (24, 25).

A résumer tous les faits cités, la nécessité de conclure à une origine alluviale de l'immense majorité des accumulations sableuses continentales récentes s'impose d'elle-même.

Il y a lieu de faire remarquer que la conclusion à laquelle nous sommes arrivés en envisageant l'extension géographique et la condition géomorphologique des régions occupées par les sables continentaux a été formulée naguere par L. Cayeux (26) se basant sur ses études pétrographiques.

A la lumière de ces considérations il est aisé de s'expliquer l'extension plutôt restreinte des formations sableuses dans les déserts actuels. Les régions occupées par les sables étant d'anciennes arènes d'activité fluviale,

les sables absents marquent le défaut de pareille activité ou sont remplacés par des dépots alluviaux de nature différente. Ce fait récemment constaté de la pauvreté relative en sables des déserts ne saurait être expliqué par l'hypothèse éolique de l'origine des sables qui en présence de nos connaissances sur la matière a contribué à l'établissement de la conception primordiale d'une vaste nappe de sables recouvrant presque toute l'immense superficie des déserts. Il est intéressant de constater que nos résultats pour les sables continentaux récents s'accordent complètement avec la conclusion à laquelle arrive B. Ličkov (Litchkoff) (27) à l'égard des grès anciens en se basant sur une discussion historique du problème.

La manière de voir que nous développons dans la présente notice justifierait, nous semble-t-il, une plus grande précision dans les procédés de représentation des dits sables sur les cartes géologiques, en les réunissant aux autres depôts alluviaux selon le principe génétique et en soulignant les rapports chronologiques.

Institut Géomorphologique
de l'Académie des Sciences.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTERATURE CITÉE

1. R. Fourtau. Le bassin nilotique. Ann. de Géogr. XXVIII. 1919, N 155. 2. W. H. Hume. Geology of Egypt. Vol. I. Cairo. 1925. 3. J. Ball. Problems of the Libyan Desert. Geogr. J. 1927. 4. R. D. Oldham. A Manual of the Geology of India. 2d ed. Calcutta 1893. 5. A. M. Prölss. Der Indus. Dresdener Geogr. Studien H. I. 1931. 6. J. Sion. L'Asie des moussons. 2-me partie. Geographie Universelle. Paris. 1929. 7. Б. Л. Личков. К вопросу о террасах Днепра, ч. II, Вестн. Укр. Отд. Геол. ком. вып XI, 1928. B. Ličkov. Sur les terrasses du Dniépr. II-me pt. Bull de la Sect. Ukr. du Comité Géologique. Livr. XI, 1928 (en russe). 8. Б. Л. Личков. О террасах Днепра и Припяти. Тр. по общ. и прикл. геол., вып., 95, 1928. B. Ličkov. Sur les terrasses du Dniépr et du Pripiat. Travaux de Géologie générale et appliquée. Livr. 95, 1928. 9. Б. Л. Личков. Геоморфологические наблюдения на южной окраине Полесья. Тр. Геогр. отд. КЕПС, вып. 2. 1930. B. Ličkov. Observations géomorphologiques dans la zone sud du Polessie. Travaux du Département de Géographie de la Commission pour l'étude des ressources naturelles de l'URSS, livr. 2. Ed. de l'Acad. d. Sci. 1928 (en russe). 10. Б. Б. Полынов. Пески Донской области, их почвы и ландшафты. Труды Почвен. ин-та им. В. В. Докучаева, вып. 1 1926, вып. 2, 1927. B. Polynov. Les sables de la région du Don, leurs sols et leurs paysages. Travaux de l'Institut des Sols Docutchaiev, livr. 1., 1926; livr. 2 1927 (en russe). 11. Я. С. Эдельштейн. Гидрогеологический очерк Минусинского края. Тр. Всесоюзн. геол. разв. объед. вып. 145. 1931 (см. карту). J. Edelstein. Aperçu hydrogéologique du pays de Minoussinsk. Travaux des établissement de prospection géologique réunis de l'URSS. 145, 1931 (voir la carte) (en russe). 12. Б. Л. Личков. Загадка Каракумов. Мат. Ком. экс. иссл. вып. 29, изд. Акад. Наук СССР, 1930. B. Ličkov. Le problème des Karakoumes. Matériaux de la Commission des expéditions d'exploration, livr. 29. Ed. de l'Acad. d. Sci. de l'URSS, 1930 (en russe). 13. Д. И. Щербаков. Задачи Каракумского геоморфологического отряда. Там же, вып. 20, 1920. D. Ščerbakov. Les buts du détachement de l'expédition géomorphologique des Karakoumes, ibid. livr. 20, 1930. (en russe). 14. А. Г. Гаель. Доклад в Географическом обществе в Ленинграде зимой 1932—1933. A. Gaël. Rapport fait à la Société de Géographie, Leningrad, en hiver 1932—1933 (en russe). 15. К. И. Богданович. Геологические исследования в Восточном Туркестане. Тр. Тибетск. эксп., ч. II. Изд. Р Г О. 1892. K. Bogdanovič (Bogdanowitsch). Explorations géologiques dans le Turkestan oriental. Travaux de l'expédition de Tibet, II-me part. Ed. de la Soc. russe de Géographie, 1892 (en russe). 16. E. Chaput. Deux types de nappes alluviales: terrasses monogéniques et terrasses polygéniques C. r. Ac. Sc. CLXXVIII. 23/VI 1924. 17. А. В. Каульбарс. Древнейшие русла Аму-дарьи. Зап. Р Г О (по общ. геогр.) т. XVII, № 4 1887. A. Kaulbars. Les lits anciens de l'Amou-daria. Mémoires de la Soc. russe de Géogr. (pour la géographie générale), vol. XVII, No 4. 1887 (en russe).

18. В. А. Обручев. Закаспийская низменность. Зап. РГО (по общ. геогр.) т. XX, № 5, 1890. V. Obručev (W. Obrutscheff). La basse plaine transcaspienne, ibid., vol. XX, No 5, 1890 (en russe). 19. W. Lesch. Arabien. Mitt. der Geogr. Ges. in München. XXIV, H. I. 1931. 20. B. Thomas. The S.-E. Borderlands of Rub'al Khali. G. J. 1929. 21. B. Thomas. A Journey into Rub'al Khali. G. J. 1931. 22. B. Thomas. A camel Journey across the Rub'al Khali. G. J. 1931. 23. H. Wissmann. Übersicht über Aufbau und Oberflächengestaltung Arabiens. Z. d. Ges. f. Erdk. z. Berlin 1932 № 9/10. 24. J. Bourcart. L'action du vent à la surface de la Terre. Revue de Géographie Physique et de Géologie Dynamique. Vol. I, fasc. 3. 1928, pp. 237—38. 25. С. Ю. Геллер и В. Н. Кунин. О происхождении грядовых песков. ДАН. Новая серия. № 2. 1933. S. Heller et V. Kunin. Sur l'origine des chaines de sable. C. R. de l'Acad. des Scr. de l'URSS. nouv. série N 2 1933 (en russe). 26. L. Cayeux. Origine des sables des dunes Sahariennes, C. r. XIV Congrès Géologique Intern.. 1926. Madrid. 1928. 27. Б. Л. Личков. Геосинклинали и великие аллювиальные равнины. Изв. Академии Наук СССР по Отд. мат и ест. наук. 1932. № 7. B. Ličkov. Géosynclinales et grandes plaines alluviales. Bull. de l'Acad. d. Sci. de l'URSS. 1932. № 7, (en russe).

Цена 1 руб. 50 коп.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

И. М. ВИНОГРАДОВ

ОБ ОДНОЙ ТРИГОНОМЕТРИЧЕСКОЙ СУММЕ И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯХ В ТЕОРИИ ЧИСЕЛ

В ряде моих прежних работ были даны приложения различных тригонометрических сумм к теории чисел. Здесь я рассматриваю еще одну такую сумму и даю ее приложения. Ради краткости я ограничиваюсь пока случаем простого модуля. Обобщение на случай составного модуля особых трудностей не представляет, и я предполагаю его дать в одной из ближайших работ. Весьма вероятно, что порядки погрешностей получаемых мною асимптотических формул могут быть существенно улучшены; исследованием этого вопроса я намерен заняться в дальнейшем. Несомненно, что метод настоящей работы применим к решению и ряда других вопросов теории чисел, чем я также намерен заняться в дальнейших работах.

§ 1. Обозначения. Условимся в следующих обозначениях

1. p простое нечетное

2. $r = e^{\frac{2\pi i}{p}}$

3. Все рассматриваемые в дальнейшем сравнения будут относиться к модулю p. Поэтому в обозначении сравнения модуль указываться не будет.

4. Если x целое, не делящееся на p, то x' определяется сравнением

$$xx' \equiv 1$$

5. $\varepsilon = 1$, если p формы $4m+1$; $\varepsilon = i$, если p формы $4m+3$.

6. $\left(\frac{a}{p}\right) = 0$, если a кратно p.

7. θ число, модуль которого не превосходит 1.

§ 2. Леммы. В дальнейших выводах будут полезны четыре леммы Три из них общеизвестны, а потому мы их приводим без доказательств.

1. При вещественных не отрицательных $x_1, x_2, \ldots, x_n$ имеем

$$x_1 + x_2 + \ldots + x_n \leqq \sqrt{n(x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_n^2)}$$

2. При целых $M < N$ и m не делящемся на p имеем

$$\left|\sum_{x=M}^{N} r^{mx}\right| < \frac{1}{\left|\sin \pi \frac{m}{p}\right|}.$$

3. Имеем

$$\sum_{m=1}^{p-1} \frac{1}{\sin \pi \frac{m}{p}} < p \lg p.$$

4. Пусть a и b целые, причем a не делится на p. Тогда

$$\sum_{x=0}^{p-1} r^{ax^2+bx} = \varepsilon \sqrt{p} \left(\frac{a}{p}\right) r^{-4' a' b^2}.$$

Действительно, левую часть этого равенства можно переписать так

$$\sum_{x=0}^{p-1} r^{ax^2+2ax \cdot 2'a'b+a(2'a'b)^2-a(2'a'b)^2} = \sum_{x=0}^{p-1} r^{a(x+2'a'b)^2-4'a'b^2} = \varepsilon \sqrt{p} \left(\frac{a}{p}\right) r^{-4'a'b^2}.$$

§ 3. Основная тригонометрическая сумма и ее простейшие свойства. Рассмотрим сумму

$$(a, b) = \sum_{x=1}^{p-1} r^{ax+bx'},$$

где a и b целые. Мы перечислим здесь простейшие свойства этой суммы, причем очевидные свойства приведем без доказательств.

1. Если $a \equiv a_1$, $b \equiv b_1$, то $(a, b) = (a_1, b_1)$
2. $(a, b) = (b, a)$
3. $(0, 0) = p - 1$; $(a, 0) = -1$, если a не делится на p.
4. $(a, b) = (ab, 1)$ если хоть одно из чисел a и b не делится на p.

$$(0, 0) = (0, 1) + p.$$

Действительно, если например b не делится на p, то, вводя подстановку $x \equiv bt$ (так что $x' \equiv b' t'$), имеем

$$(a, b) = \sum_{t=1}^{p-1} r^{abt+bb't'} = \sum_{t=1}^{p-1} r^{abt+t'} = (ab, 1).$$

5. (a, b) вещественная.

Действительно из пункта 4 следует, что $(a, b) = (-a, -b)$, т. е.

$$\sum_{x=1}^{p-1} r^{ax+bx'} = \sum_{x=1}^{p-1} r^{-ax-bx'},$$

значит сумма (a, b) равна своей сопряженной.

6. Если рассматривать только те значения a и b, которые не делятся на p, то (пункт 4) все суммы (a, b) по величине приводятся к суммам вида $(k, 1)$, где k не делится на p, т. е. к суммам

$$(1, 1), (2, 1), \ldots, (p-1, 1).$$

При этом сумме $(k, 1)$ будут равны следующие суммы

$$(k, 1), (2k, 2'), \ldots, ((p-1)k, (p-1)').$$

Здесь мы приводим таблицу сумм вида $(k, 1)$ для $p = 13$, вычисленных приближенно с двумя десятичными знаками.

(1,1)	+ 5,26
(2,1)	— 0,24
(3,1)	— 0,43
(4,1)	+ 0,57
(5,1)	— 3,03
(6,1)	— 3,34
(7,1)	— 0,87
(8,1)	— 4,82
(9,1)	+ 4,08
(10,1)	+ 2,16
(11,1)	+ 6,30
(12,1)	— 4,64

§ 4. Перемножение сумм. Здесь мы выведем некоторые формулы, получающиеся при перемножении двух сумм.

1. Вводя подстановку $y \equiv tx$, имеем

$$(a, b)(c, d) = \sum_{y=1}^{p-1} r^{ay+by'} \sum_{x=1}^{p-1} r^{cx+dx'} =$$

$$= \sum_{t=1}^{p-1} \sum_{x=1}^{p-1} r^{(at+cx)+(bt'+d)x'},$$

откуда имеем (пункт 4 § 3)

$$(a, b)(c, d) = \sum_{t=1}^{p-1} (at + c, bt' + d) =$$

$$= \sum_{t=1}^{p-1} (ab + cd + adt + bct', 1) + \delta p,$$

где δ число решений системы сравнений

$$at + c \equiv 0, \; bt' + d \equiv 0.$$

2. Пусть теперь $a = c$, $b = d$, причем хоть одно из чисел a и b не делится на p. Тогда δ будет числом решений системы (второе сравнение умножаем на t)

$$a(t+1) \equiv 0; \; b(t+1) \equiv 0.$$

Для выполнения этой системы необходимо и достаточно чтобы $t \equiv -1$. Значит $\delta = 1$.

Таким образом, если хоть одно из чисел a и b не делится на p, то имеем

$$(a, b)^2 = \sum_{t=1}^{p+1} (a(t+1), b(t'+1)) = \sum_{t=1}^{p-1} (ab(t+t'+2), 1) + p.$$

3. $$(a, 1)^2 = \sum_{t=1}^{p-1} (a(t+t'+2), 1) + p.$$

4. $$(a, a)^2 = \sum_{t=1}^{p-1} (a(t+1), a(t+1)t').$$

§ 5. Сумма квадратов суммы (a, a). Имеем (пункт 4 § 4)

$$\sum_{a=1}^{p-1}(a, a)^2=\sum_{a=1}^{p-1}\sum_{t=1}^{p-1}\sum_{x=1}^{p-1}r^{a(t+1)x+a(t+1)t'x'}=\sum_{x=1}^{p-1}\sum_{t=1}^{p-1}\sum_{a=1}^{p-1}r^{a(t+1)(x+t'x')}.$$

Случаи, когда коэффициент при a делится на p при каждом данном значении x будут следующие

$$t\equiv -1$$

$$x+t'x'\equiv 0,\ t\equiv -x^2$$

и мы видим, что всем $x=2,\ 3,\ \ldots,\ p-2$ отвечает по два значения t. Но $x=1$ и $x=p-1$ отвечает только по одному значению t, так как для этих значений x оба сравнения, определяющие t сливаются в одно.

Итак число пар значений x и t, при которых коэффициент при a делится на p, будет

$$2(p-1)-2.$$

В каждом из этих случаев суммирование по a дает величину $p-1$.

Число пар значений x и t, при которых коэффициент при a не делится на p, будет

$$(p-1)^2-2(p-1)+2.$$

В каждом из этих случаев суммирование по a дает величину -1.

Поэтому будем иметь

$$\sum_{a=1}^{p-1}(a, a)^2=(2(p-1)-2)(p-1)-(p-1)^2+2(p-1)-2$$

т. е.

$$\sum_{a=1}^{p-1}(a, a)^2=(p-1)^2-2.$$

§ 6. Основное тождество. Пусть a не делится на p. Имеем (пункт 3 § 4)

$$(a, 1)^2=\sum_{t=1}^{p-1}(2+t+t', a)+p=\sum_{x=1}^{p-1}\sum_{t=1}^{p-1}r^{x(2+t+t')+ax'}+p,$$

откуда

$$(a, 1)^2=\sum_{x=1}^{p-1}r^{2x+ax'}(x, x)+p.$$

§ 7. Оценка модуля суммы $(a, 1)$. Пусть a не делится на p. Имеем (§ 6, лемма 1 § 1 и § 5)

$$(a, 1)^2\leq\sum_{x=1}^{p-1}|(x, x)|+p\leq\sqrt{(p-1)\sum_{x=1}^{p-1}(x, x)^2}+p<\sqrt{(p-1)^3}+p<p^{1,5}+p,$$

откуда

$$|(a, 1)|<\sqrt{p^{1,5}+p}.$$

§ 8. Суммы, являющиеся обобщением суммы (a, b) и их связь с суммами (a, b).

1. Пусть k, a, b, α, β, γ целые, причем k и $\Delta = \beta^2 - 4\alpha\gamma$ не делятся на p. Тогда обобщением суммы (a, b) будет сумма

$$\psi(a, b) = \sum r^{ax+by},$$

где x и y пробегают лишь те пары значений

$$x = 0, 1, \ldots, p-1$$
$$y = 0, 1, \ldots, p-1$$

которые удовлетворяют сравнению

$$\alpha x^2 + \beta xy + \gamma y^2 \equiv k.$$

В пунктах 2 и 3 мы будем предполагать, что хоть одно из чисел a и b не делится на p.

2. Сначала рассмотрим случай, когда хоть один из крайних коэффициентов α и γ не делится на p. Для определенности допустим, что α не делится на p. Имеем.

$$\psi(a, b) = \frac{1}{p}\sum_{m=0}^{p-1}\sum_{x=0}^{p-1}\sum_{y=0}^{p-1} r^{ax+by+m(\alpha x^2+\beta xy+\gamma y^2-k)} =$$

$$= \frac{1}{p}\sum_{m=0}^{p-1}\sum_{x=0}^{p-1}\sum_{y=0}^{p-1} r^{4'\alpha' m(4\alpha^2x^2+4\alpha\beta xy+4\alpha\gamma y^2)+2'\alpha' m(2\alpha x+\beta)+(b-2'\alpha'\beta a)y-mk} =$$

$$= \frac{1}{p}\sum_{m=0}^{p-1}\sum_{u=0}^{p-1}\sum_{y=0}^{p-1} r^{4'\alpha' mu^2+2'\alpha' au-4'\alpha'\Delta my^2+(b-2'\alpha'\beta a)y-mk},$$

откуда, применяя лемму 4 § 3, имеем (члены с $m = 0$ сократятся)

$$\psi(a, b) = \frac{1}{p}\sum_{m=1}^{p-1} \varepsilon\sqrt{p}\left(\frac{4'\alpha' m}{p}\right) r^{-am'(2'\alpha')^2} \varepsilon\sqrt{p}\left(\frac{-4'\alpha'\Delta m}{p}\right) r^{\alpha\Delta' m'(b-2'\alpha'\beta a)^2} r^{-mk} =$$

$$= \left(\frac{\Delta}{p}\right)(-4'\alpha' a^2 + \alpha\Delta'(b - 2'\alpha'\beta a)^2, -k) =$$

$$= \left(\frac{\Delta}{p}\right)(-4'\alpha' a^2(\beta^2 - 4\alpha\gamma) + \alpha(b - 2'\alpha'\beta a)^2, -k\Delta') =$$

$$= \left(\frac{\Delta}{p}\right)(\gamma a^2 - \beta ab + \alpha b^2, -k\Delta').$$

Итак имеем

$$\psi(a, b) = \left(\frac{\Delta}{p}\right)(\alpha b^2 - \beta ba + \gamma a^2, -k\Delta')$$

3. Пусть теперь x и y подчинены условию ($\alpha = \gamma = 0$)

$$\beta xy \equiv k.$$

Тогда имеем

$$\Delta = \beta^2; \quad y \equiv k\beta' x'; \quad \left(\frac{\Delta}{p}\right) = 1$$

$$\psi(a, b) = \sum_{x=1}^{p-1} r^{ax+bk\beta' x'} = (a, b\beta') = (-\beta ab, -k(\beta^2)') = \left(\frac{\Delta}{p}\right)(-\beta ab, -k\Delta'),$$

т. е. тождество пункта 2 верно и для этого случая.

4. Если $a = b = 0$, то в выводе пункта 2 члены с $m = 0$ не сократятся, а дадут величину

$$\frac{1}{p}\sum_{u=1}^{p-1}\sum_{y=1}^{p-1} 1 = \frac{1}{p}p^2 = p$$

и таким образом в формуле пункта 2 в правой части следует добавить слагаемое p.

5. Итак при любых целых a и b имеем

$$\psi(a, b) = \left(\frac{\Delta}{p}\right)(\alpha b^2 - \beta ba + \gamma a^2, -k\Delta') + \delta p,$$

где $\delta = 0$, если хоть одно из чисел a и b не делится на p и $\delta = 1$, если оба числа a и b кратны p.

6. Из тождества пункта 5 следует неравенство

$$|\psi(a, b)| < \sqrt{p^{1,5} + p}$$

для случая, когда хоть одно из чисел a и b не делится на p.

§ 9. Распределение значений x и y, удовлетворяющих некоторому сравнению второй степени. Пусть U и V целые, удовлетворяющие условиям

$$0 < U < p; \quad 0 < V < p$$

k, α, β, γ целые, причем k и $\Delta = \beta^2 - 4\alpha\gamma$ не делятся на p. Тогда число T решений сравнения

$$\alpha x^2 + \beta xy + \gamma y^2 \equiv k$$

с условием, что x и y содержатся среди чисел

$$x = 1, 2, \ldots, U$$
$$y = 1, 2, \ldots, V$$

выражается формулой ($p > 13$)

$$T = \frac{UV}{p} + \theta 2p^{\frac{3}{4}}(\lg p)^2.$$

Доказательство. Рассмотрим сумму

$$\sum_{m=1}^{p-1}\sum_{n=0}^{p-1}\sum_{u=1}^{U}\sum_{v=1}^{V} r^{m(x-u)+n(y-v)},$$

где x и y пробегают лишь те пары значений

$$x = 0, 1, \ldots, p-1$$
$$y = 0, 1, \ldots, p-1,$$

которые удовлетворяют сравнению

$$\alpha x^2 + \beta xy + \gamma y^2 \equiv k.$$

1. Суммируя по m и n при данных u, v, x, y, убеждаемся, что эта сумма равна

$$p^2 T.$$

2. С другой стороны, эту сумму можно вычислить иначе, суммируя сначала по u, v, x, y, а затем уже по m и n. Часть суммы, отвечающая случаю $m = n = 0$, равна

$$(p-1)UV = pUV - UV.$$

3. Часть суммы, отвечающая случаю $m = 0$; $n > 0$, равна

$$U\sum_{n=1}^{p-1}\sum_{v=1}^{V} r^{-nv}\psi(0, n).$$

что по модулю меньше (леммы 2 и 3 § 2 и пункт 6 § 8)

$$U\sum_{n=1}^{p-1}\frac{1}{\sin\pi\frac{n}{p}}\sqrt{p^{1,5}+p} < p^2 \lg p \sqrt{p^{1,5}+p}.$$

4. Точно таким же способом убедимся, что часть суммы, отвечающая случаю $m>0$; $n=0$, по модулю меньше

$$p^2 \lg p \sqrt{p^{1,5}+p}.$$

5. Сумма членов, отвечающая оставшимся случаям (ни m ни n не равно нулю) по модулю меньше (пункт 6 § 8)

$$\sqrt{p^{1,5}+p} \sum_{m=1}^{p-1} \frac{1}{\sin \pi \frac{m}{p}} \sum_{n=1}^{p-1} \frac{1}{\sin \pi \frac{n}{p}} < \sqrt{p^{1,5}+p} p^2 (\lg p)^2.$$

6. Собирая все доказанное в пунктах 1, 2, 3, 4, 5 и деля на p^2, имеем

$$T = \frac{UV}{p} + R, \text{ где}$$

$$|R| < 1 + \sqrt{p^{1,5}+p}\,(2 \lg p + (\lg p)^2) =$$

$$= p^{\frac{3}{4}} (\lg p)^2 \left(\frac{1}{p^{\frac{3}{4}} (\lg p)^2} + \sqrt{1 + \frac{1}{\sqrt{p}}} \left(\frac{2}{\lg p} + 1 \right) \right) < 2 p^{\frac{3}{4}} (\lg p)^2.$$

Замечание. Нетрудно видеть, что к разобранному в §§ 8 и 9 случаю, когда x и y удовлетворяют сравнению

$$\alpha x^2 + \beta xy + \gamma y^2 \equiv k$$

сразу же приводится и более общий, когда в левой части сравнения добавлены члены $\lambda x + \mu y$ первой степени.

Частный случай. Число T решений сравнения $xy \equiv k$ с условием, что x и y содержатся среди чисел

$$x = 1, 2, \ldots, U$$
$$y = 1, 2, \ldots, V$$

выражается формулой

$$T = \frac{UV}{p} + \theta 2 p^{\frac{3}{4}} (\lg p)^2.$$

Следствие. В частности полагая

$$U = V = [Q]; \quad Q = p^{\frac{7}{8}} \lg p,$$

убеждаемся в существовании целых x и y, удовлетворяющих условиям $xy \equiv k$

$$0 < x < Q; \quad 0 < y < Q.$$

§ 10. Тригонометрическая сумма, зависящая от символа Лежандра.

1. Пусть k, a, b, c целые, причем a не делится на p. Тогда

$$\sum_{x=0}^{p-1} r^{kx} \left(\frac{ax^2 + bx + c}{p} \right) = \left(\frac{a}{p} \right) r^{-2' a' bk} (b^2 - 4ac,\ (4' a' k)^2).$$

Действительно левую часть этого равенства можно переписать так (лемма 4 § 2):

$$\frac{1}{\varepsilon \sqrt{p}} \sum_{m=1}^{p-1} \left(\frac{m}{p} \right) \sum_{x=}^{p-1} r^{max^2 + (mb+k)x + mc} = \left(\frac{a}{p} \right) \sum_{m=1}^{p-1} r^{-4' m' a' (mb+k)^2 + mc} =$$

$$= \left(\frac{a}{p} \right) \sum_{m=0}^{p-1} r^{-2' a' bk - (4' a' b^2 - c) m - 4' a' k^2 m'} = \left(\frac{a}{p} \right) r^{-2' a' bk} (b^2 - 4ac, (4' a' k)^2).$$

2. Если хоть одно из чисел k и b^2-4ac не делится на p, то имеет место неравенство (пункт 1 и § 7)

$$\left|\sum_{x=0}^{p-1} r^{kx}\left(\frac{ax^2+bx+c}{p}\right)\right| < \sqrt{p^{1,5}+p}.$$

§ **11.** Распределение символа Лежандра, числитель которого многочлен второй степени. Пусть U целое, удовлетворяющее неравенствам

$$0 < U < p.$$

Тогда при b^2-4ac не делящемся на p имеет место неравенство ($p>0$)

$$\left|\sum_{x=0}^{U}\left(\frac{ax^2+bx+c}{p}\right)\right| < 2p^{\frac{3}{4}}\lg p.$$

Доказательство. Рассмотрим сумму

$$\sum_{m=0}^{p-1}\sum_{u=1}^{U-1}\sum_{x=0}^{p-1} r^{m(x-u)}\left(\frac{ax^2+bx+c}{p}\right) = \sum_{m=0}^{p-1}\sum_{x=0}^{p-1} r^{mx}\left(\frac{ax^2+bx+c}{p}\right)\sum_{u=1}^{U-1} r^{-mu}.$$

Суммируя по m при данных x и u убеждаемся, что эта сумма как раз равна сумме, указанной в формулировке теоремы, умноженной на p.

С другой стороны, нетрудно видеть, что эта сумма по модулю меньше (пункт 2 § 10, леммы 2 и 3 § 2):

$$\sqrt{p^{1,5}+p}\left(U+\sum_{m=1}^{p-1}\frac{1}{\sin\pi\frac{m}{p}}\right) < \sqrt{p^{1,5}+p}\,(p+p\lg p) =$$

$$= p^{1\frac{3}{4}}\lg p\sqrt{1+\frac{1}{\sqrt{p}}}\left(\frac{1}{\lg p}+1\right) < 2p^{1\frac{3}{4}}\lg p.$$

Следствие. При b^2-4ac не делящемся на p существует такое

$$x < 2p^{\frac{3}{4}}\lg p.$$

при котором ax^2+bx+c будет квадратичным невычетом по модулю p.

§ **12.** Число пар квадратичных вычетов для неполной системы вычетов. Пусть T обозначает число случаев, когда в ряде пар

$$x;\ x+1,\ x=0,\ 1,\ \ldots,\ U-1;\ 0<U<p$$

оба числа x и $x+1$ одновременно являются квадратичными вычетами.

Составим сумму

$$\sum_{x=0}^{U-1}\left(1+\left(\frac{x}{p}\right)\right)\left(1+\left(\frac{x+1}{p}\right)\right).$$

Эта сумма очевидно равна $4T$. Но с другой стороны та же сумма равна

$$U+\sum_{x=0}^{U-1}\left(\frac{x}{p}\right)+\sum_{x=0}^{U-1}\left(\frac{x+1}{p}\right)+\sum_{x=0}^{U-1}\left(\frac{x(x+1)}{p}\right).$$

Но согласно моим теоремам о распределении значений символа Лежандра, каждая из средних сумм численно не больше

$$\sqrt{p}\lg p,$$

согласно же § 11 последняя сумма численно не больше

$$2p^{\frac{3}{4}}\lg p.$$

В виду всего доказанного можно написать

$$4T = U + R.$$

где

$$|R| < 2\sqrt{p}\lg p + 2p^{\frac{3}{4}}\lg p < 4p^{\frac{3}{4}}\lg p.$$

Отсюда выводим

$$T = \frac{U}{4} + \theta p^{\frac{3}{4}}\lg p.$$

Точно такое же асимптотическое выражение получится и для числа пар квадратичных невычетов, а так же для числа пар вида „вычет невычет“ или „невычет вычет“.

Следствие. Наименьшее положительное x, при котором оба числа x и $x+1$ будут квадратичными вычетами (то же самое верно и для комбинаций „невычет, невычет“, „вычет, невычет“, „невычет, вычет“) будет меньше

$$4p^{\frac{3}{4}}\lg p.$$

Физико-Математический институт Академии Наук
имени В. А. Стеклова.

MATHEMATICS

ON A CERTAIN TRIGONOMETRICAL EXPRESSION AND ITS APPLICATIONS IN THE THEORY OF NUMBERS

By I. VINOGRADOW, Member of the Academy

The present note is concerned with some applications of a trigonometrical expression of a special kind to several problems of the theory of numbers. The method of this paper can be applied to many other interesting questions, but here we state only some of them.

1. Let the integers U and V satisfy the conditions

$$0 < U < p;\ 0 < V < p$$

(p denotes a prime number) and k, α, β, γ be integers; k and $\Delta = \beta^2 - 4\alpha\gamma$ are not divisible by p. Then we have for the number T of solutions of the congruence

$$\alpha x^2 + \beta xy + \gamma y^2 \equiv k \pmod{p},$$

where

$$0 < x \leqq U;\ 0 < y \leqq V,$$

the following formula:

$$T = \frac{UV}{p} + \theta 2p^{\frac{3}{4}} (\log p)^2.$$

Example. This formula gives the number of solutions of the congruence

$$xy \equiv k \pmod p,$$

where

$$0 < x \leqq U;\ 0 < y \leqq V.$$

2. If the integer U satisfies the condition

$$0 < U < p$$

and $b^2 - 4ac$ is not divisible by p, then

$$\left| \sum_{x=0}^{U-1} \left(\frac{ax^2 + bx + c}{p} \right) \right| < 2p^{\frac{3}{4}} \lg p.$$

3. The number of the couples x, $x+1$, where

$$x = 1, 2, \ldots, U-1;\ 0 < U < p$$

and simultaneously

$$\left(\frac{x}{p}\right) = +1;\quad \left(\frac{x+1}{p}\right) = +1,$$

is equal

$$\frac{U}{4} + \theta p^{\frac{3}{4}} \lg p.$$

We have also the same formula in the three other cases

$$\left(\frac{x}{p}\right) = +1;\quad \left(\frac{x+1}{p}\right) = -1$$

$$\left(\frac{x}{p}\right) = -1;\quad \left(\frac{x+1}{p}\right) = +1$$

$$\left(\frac{x}{p}\right) = -1;\quad \left(\frac{x+1}{p}\right) = -1$$

V. Steklov Phys.-Mathemat. Institute
of the Academy of Sciences.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ФИЗИКА

В. Л. ЛЕВШИН и В. В. АНТОНОВ-РОМАНОВСКИЙ

О ПРИМЕНЕНИИ ГИПЕРБОЛИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЗАТУХАНИЯ ФОСФОРОВ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым, 11 X 1933)

Определяя фотометрическим методом величины световых сумм фосфоров для изучения явления тушения их инфракрасными лучами, мы имели возможность попутно проследить закон затухания фосфоресценции для ряда цинковых и цинково-кадмиевых фосфоров с различным содержанием кадмия.

Попытка изобразить закон затухания этих фосфоров в виде экспоненциальной функции с K меняющимся во времени непосредственно привела нас к установлению простой гиперболической связи между J и t

$$I = At^{-\alpha}. \tag{1}$$

Величина A дает интенсивность свечения в момент $t = 1$, α — единственная константа вполне характеризующая процесс затухания.

Соотношение (1) является частным случаем старинной формулы, предложенной еще E. Becquerel'ем (La Lumière, 1868, Paris):

$$I = (a + bt)^{-\frac{1}{x}}, \tag{2}$$

где a, b и x — константы, из которых x является функцией температуры.

На возможность использовать соотношение (1) для выражения затухания фосфоров недавно также обратил внимание R. Coustal (Journ. de chim. phys. 28, 345, 1931), который однако не дает указаний о степени его точности и о пределах применения.

В нижеследующей таблице приведены соответствующие данные для цинкового фосфора ($\alpha = 1.44$):

t	0′11″	0′31″	0′43.5″	0′57″	1′13″	1′30″	1′45″	2′12″	2′32″	3′24″	4′27″	5′39″	7′19″	9′11″	11′17″	13′9″	14′34″
б . .	10.9	2.77	1.60	1.12	0.76	0.56	0.43	0.36	0.27	0.17	0.12	0.081	0.056	0.042	0.032	0.033	0.020
.	11.5	3.58	1.59	1.09	0.76	0.56	0.45	0.36	0.26	0.17	0.12	0.082	0.057	0.041	0.030	0.025	0.021

В большинстве наших опытов наблюдения начинались спустя 5—6 сек. по окончании возбуждения и продолжались до 30—120 мин., смотря по скорости затухания изучавшихся фосфоров. Падение интенсивности

свечения доходило при этом до 3000 раз. Более или менее заметные отступления от формулы (1) могли быть обнаружены лишь в самой начальной стадии процесса затухания и на его конце, когда свечение становилось чрезвычайно слабым. Во всяком случае, подсчет показал, что для исследованных нами фосфоров около 75% аккумулированной ими световой суммы высвечивается строго следуя формуле (1). Это обстоятельство позволяет считать константу α чрезвычайно удобной для характеристики длительности свечения фосфоров.

Следует однако заметить, что применение формулы (1) для выражения всего процесса затухания является исключенным, так как для $t=0$ выражение (1) превращается в ∞.

В качестве одного из соображений о возможных причинах, вызывающих затухание фосфоров по гиперболическому закону (1), было выдвинуто предположение о влиянии вторичной фосфоресценции при самовозбуждении фосфоров. Многочисленные опыты, произведенные с слоями фосфоров различной толщины (от ∞ до ~ 0.02 мм) показали влияние самовозбуждения на показатель α, который варьировал в этих опытах от 1.23 (для толстых слоев) до 1.62 (в тонких слоях); самый закон затухания во всех случаях оставался гиперболическим.

Опыты с изучением затухания в отдельных кристаллах производятся.

Физический институт
Московского университета.

PHYSIQUE

SUR L'APPLICATION DE LA FONCTION HYPERBOLIQUE A LA REPRÉSENTATION DE L'EXTINCTION DES PHOSPHORES

Par V. LEVŠIN et V. ANTONOV-ROMANOVSKIJ

(*Présenté par S. Wawilow, de l'Académie, le 11 X 1933*)

La détermination par la méthode photométrique des sommes lumineuses des phosphores, entreprise pour en étudier l'extinction par les rayons infra-rouges, nous a permis d'examiner, en même temps, la loi d'extinction de la phosphorescence pour toute une série de phosphores à base de zinc et de zinc avec cadmium, de teneurs diverses en cadmium.

Une tentative de représenter la loi d'extinction de ces phosphores sous forme de fonction exponentielle avec K variant dans le temps nous a immédiatement amenés à établir une simple liaison hyperbolique entre I et t:

$$I = At^{-\alpha}. \tag{1}$$

La grandeur A designe l'intensité de l'émission lumineuse au moment $t=1$ et α est la constante unique caractérisant complètement la marche de l'extinction.

La relation (1) est un cas particulier de l'ancienne formule proposée encore par Edm. Becquerel (La Lumière, 1868):

$$I = (a + bt)^{-\frac{1}{x}}, \tag{2}$$

où a, b et x représentent des constantes, dont x est fonction de la température.

Tout récemment, R. Coustal (Journ. de chim. phys. 28, 345, 1931) a également prêté attention à la possibilité de profiter de la relation (1) pour représenter l'extinction des phosphores, sans en indiquer toutefois le degré de précision et les limites de validité.

La table suivante donne les chiffres correspondants pour le phosphore de zinc ($\alpha = 1.44$).

t	0'11"	0'31"	0'43.5"	0'57"	1'13"	1'30"	1'45"	2'12"	2'32"	3'24"	4'27"	5'39"	7'19"	9'11"	11'17"	13'9"	14'34"
s. . .	10.9	2.77	1.60	1.12	0.76	0.56	0.43	0.36	0.27	0.17	0.12	0.081	0.056	0 042	0.032	0.023	0.020
lc. . .	11.5	2.58	1.59	1.09	0 76	0.56	0.45	0.36	0.26	0.17	0.12	0.082	0.057	0.041	0.030	0.025	0.021

Dans la plupart de nos expériences les observations commençaient 5 ou 6 secondes après la fin de l'excitation et duraient de 30 à 120 minutes, selon la rapidité de l'extinction des phosphores examinés. La chute de l'intensité de l'émission lumineuse atteignait dans ces conditions des proportions allant jusqu'à 3000 fois. Des écarts plus ou moins considérables de la formule (1) ne purent être constatés que tout au début du processus de l'extinction et à la fin, quand l'émission devenait extrêmement faible. Quoiqu'il en soit, les expériences ont montré que pour tous les phosphores par nous étudiés 75% à peu près de la somme lumineuse accumulée sont émis en stricte conformité avec la formule (1). Ce fait permet de considérer la constante α comme très propre à caractériser la durée de l'émission lumineuse des phosphores.

Il est à retenir toutefois que l'application de la formule (1) pour représenter dans sa totalité la marche de l'extinction est impossible, la formule (1) se transformant en ∞ pour $t = 0$.

Parmi les facteurs admissibles pour rendre compte de la loi hyperbolique (1) suivie par l'extinction des phosphores nous avons supposé une influence spéciale de la phosphorescence secondaire due à l'autoexcitation des phosphores. De nombreuses expériences enterprises avec des couches de phosphore de diverses épaisseurs (de ∞ à ~ 0.02 mm.) ont prouvé l'influence de l'autoexcitation sur l'exposant α qui variait dans ces expériences de 1.23 (couches épaisses) à 1.62 (couches minces); mais dans tous les cas la loi d'extinction même restait hyperbolique.

Des recherches expérimentales sur la loi d'extinction pour les microcristaux constitutifs des phosphores pris isolément sont en train de se poursuivre.

Institut de Physique
de l'Université de Moscou.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

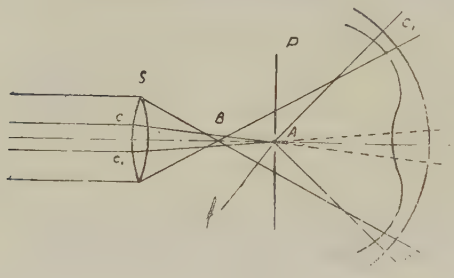
ФИЗИКА

ПРОСТОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В. П. ЛИННИК

(Представлено академиком С. И. Вавиловым, 16 XI 1933)

Принцип интерферометрического исследования оптических систем состоит в накладывании на исходящую из оптической системы плоскую или сферическую волну, деформированную вследствие аберрации, другой точной плоской или сферической волны, когерентной с первой и в изучении получаемой интерференции. Разность хода между первой и второй волнами дает так называемую, волновую аберрацию системы.



Фиг. 1. — Fig. 1.

Для получения двух когерентных волн необходимо каким-нибудь образом разделить пучек лучей, падающий на испытуемую систему, на два и затем снова соединить для наблюдения интерференции.

В интерферометре Тваймана, где использована схема Майкельсона, для этого требуются плоское зеркало и плоскопараллельная пластинка высокой степени точности.

В описываемом интерферометре разделение пучков производится в фокусе испытуемой системы, как видно из фиг. 1.

Пусть пучек параллельных лучей, по прохождению через испытуемую систему S (фиг. 1) собирается в ее фокусе. При наличии аберрации у системы S центральные лучи соберутся в точку A, лучи же какой-нибудь другой зоны соберутся в другую точку B. Выходящая таким образом волна U, не будет строго сферической.

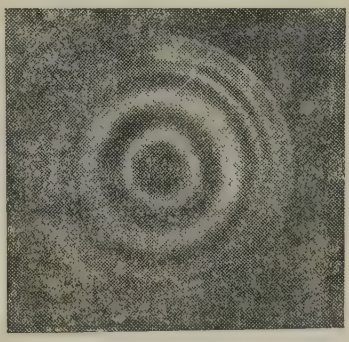
Поставим на пути лучей пластинку P, имеющую узкое отверстие f, таким образом, чтобы центр отверстия проходил через точку A. Тогда узкий пучек лучей CC_1, вследствие диффракции при прохождении через отверстие f, развернется в широкий конус когерентных лучей C_1AC' и, таким образом, даст начало сферической волне U, тем более точной, тем меньше отверстие f.

Если экран E будет полупрозрачный, то сквозь него пройдут и остальные лучи от других зон, и, таким образом, на нашу сферическую волну U_1, наложится деформированная волна U.

Поместив глаз непосредственно за точкой A и рассматривая выходной зрачок системы S, мы увидим результат интерференции волн U и U_1 в виде ряда темных колец на общем светлом фоне. Кольца будут видны под теми углами лучей с осью системы, для которых разность хода между поверхностями волн U и U_1 будет равна нечетному числу полуволн.

Для различных длин волн эти величины будут различными, но так как волновые аберрации у исследуемых систем редко превосходят 10 волн то в качестве источника света можно пользоваться белым светом, выделяя определенную область спектора при помощи светофильтра.

Если поглощение в экране E подобрать таким образом, чтобы яркость лучей, проходящих через отверстие f, была равна яркости остальных лучей, проходящих через экран E, то интерференционные кольца будут вполне резкими.



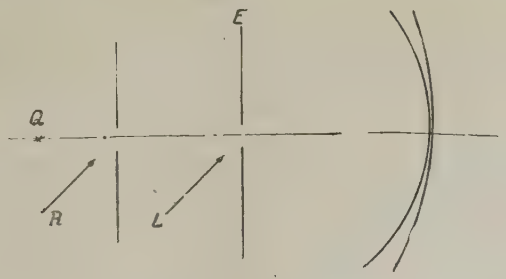
Фиг. 2. — Fig. 2.

Помещая перед системой S какую-нибудь марку, положения которой можно измерять, или рассматривая картину с помощью небольшой зрительной трубки с окулярным микрометром, можно определить положение зон, соответствующих темным кольцам, и построить кривую волновой аберрации для заданной системы.

Преимуществом описанного интерферометра перед интерферометром Твайман а, кроме прост ты является еще малая его чувствительность к сотрясениям позволяющая фотографировать наблюдаемую картину без особенных предосторожностей.

На фиг. 2 изображен снимок интерференционных колец, полученных с помощью описанной схемы, дающей волновые аберрации для объектива Dogmar Goerz'a F=210 мм.

Указанная схема может быть употреблена также и для количественного исследования неоднородностей показателя преломления в каких-нибудь средах — стекло, поток газа и т. д. В этом случае исследуемая среда помещается на пути лучей, которые потом объективом собираются в фокус. В этом фокусе и ставится наш полупрозрачный экран, а за ним глаз или фотографическая камера.



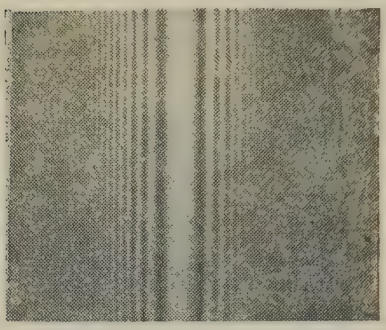
Фиг. 3. — Fig. 3.

В настоящей статье указывается только принцип прибора; более подробное описание различных схем прибора появится в другом месте.

На изложенном выше принципе разделения интерферирующих пучков можно сделать следующий простой интерференционный опыт (фиг. 3).

Лучи от источника света Q проходят через щель R и попадают на полупрозрачный экран E со щелью i, параллельной R.

Тогда волна, исходящая из щели R, проходя через щель экрана E, дает начало новой волне, которая будет интерферировать с частями первой, прошедшей через полупрозрачный экран.



Фи г. 4.

Поэтому за экраном E можно наблюдать интерференционные полосы, расстояние которых от центральной полосы пропорционально корням квадратным из ряда последовательных целых чисел. Получаемая картина, поэтому, напоминает диффракцию от щели, отличаясь от нее большей резкостью.

Фотография явления изображена на фиг. 4.

Сравнительно большая ширина полос при небольших расстояниях в схеме показывает, что проведение этого опыта с рентгеновыми лучами не вызовет особенных трудностей и даст возможность интерферометрического определения показателей преломления.

Гос. Оптический институт.
Ленинград

PHYSIK

EIN EINFACHES INTERFEROMETER ZUR PRÜFUNG VON OPTISCHEN SYSTEMEN

Von W. LINNIK

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 16. XI. 1933*)

Bei der interferometrischen Untersuchung optischer Systeme lässt man zwei kohärente sphärische oder ebene Wellen zusammenfallen, deren eine durch das optische System durchgelassen und etwas deformiert, die andere aber genau sphärisch oder eben ist. Man beobachtet die resultierende Interferenz der beiden Wellen. Die Gangdifferenz zwischen denselben ergibt die sogenannte Wellenaberration.

Um zwei kohärente Wellen zu erhalten muss das Strahlenbündel vor dem Durchgang durch das optische System auf irgend eine Weise in zwei Teile gespaltet werden, um diese dann von neuem zum Interferieren zusammenfallen zu lassen. So ist, z. B., in dem Twymann'schen Interferometer das Michelson'sche Schema ausgenützt. In dem hier beschriebenen Interferometer wird die Spaltung des Bündels im Brennpunkt des zu untersuchenden Systems auf folgende Weise ausgeführt.

Ein paralleles Lichtbündel sammelt sich nach Durchgang durch das zu untersuchende System S (Fig. 1) in dessen Brennpunkt. Wenn das System nicht genau korrigiert ist, so sammeln sich die Zentralstrahlen im Punkt A und die Strahlen einer von den übrigen Zonen in einem anderen Punkte B. Die entstehende Welle U ist nicht streng sphärisch.

Stellen wir in den Strahlengang eine mit einer kleinen Öffnung f versehene Platte P so, dass der Mittelpunkt der Öffnung sich im Punkt A befindet. Dann verwandelt sicht beim Durchgehen durch die Öffnung f das schmale Lichtbündel CCA, infolge der Beugung, in einen breiten Kegel

kohärenter Strahlen C, C', A, um auf solche Weise einer sphärischen Welle U, den Anfang zu geben, die desto genauer wird, je kleiner der Öffnung ist.

Wenn der Schirm P halbdurchsichtig ist, wird er auch von den übrigen Strahlen der anderen Zonen durchsetzt; so gerät unsere sphärische Welle U_1 mit der deformierten Welle U in Überlagerung.

Wenn das Auge sich unmittelbar hinter dem Punkt A befindet und man die Austrittspupille des Systems S betrachtet, so werden auf hellem Grund dunkle Ringe als Resultat der Interferenz der Wellen U und U_1 sichtbar. Die Ringe werden unter den Winkeln, welche die Strahlen mit der Systemachse bilden, sichtbar und zwar dort, wo der Gangunterschied zwischen den Ebenen der Wellen U und U_1 einer geraden Zahl halber Wellenlängen gleich ist. Für Wellen verschiedener Länge werden die Ringdurchmesser verschieden sein, doch da die Wellenaberrationen der zu untersuchenden Systeme selten die zehnfache Wellenlänge übertreffen, kann man statt monochromatischen weisses Licht benutzen, in welchem man einen bestimmten Teil des Spektrums mittels eines Lichtfilters aussondert.

Wenn die Durchlässigkeit des Schirmes P so ausgewälht ist, dass die Helligkeit der Strahlen, welche durch die Öffnung f gehen, der Helligkeit der übrigen den Schirm durchdringenden Strahlen gleich ist, so werden die Interferenzringe vollkommen scharf.

Fig. 2 gibt das Bild der Wellenaberrationen eines photographischen Objektivs wieder.

Wenn man eine Marke, deren Lage sich bestimmen lässt, vor dem System S anbringt, oder wenn man das Bild der Austrittspupille des Systems mittels eines kleinen Fernrohrs, das mit einem Okularmikrometer versehen ist, betrachtet, kann man die Lage der den dunklen Ringen entsprechenden Zonen, bestimmen und so die Kurve der Wellenaberration für das zu untersuchende System aufzeichnen.

Im Vergleich zum Interferometer von Twymann besitzt das beschriebene Interferometer die Vorzüge der grösseren Einfachkeit und der Unempfindlichkeit gegen Erschütterungen.

Das obengenannte Prinzip der Zerspaltung der interferierenden Bündel ermöglicht die Anordnung eines einfachen Interferenzversuchs (Fig. 3). Es fallen durch einen Spalt R Strahlen von einer Lichtquelle Q auf einen halbdurchsichtigen Schirm E, der einen dem Spalt R parallelen Spalt i besitzt.

Dann entsteht aus der durch den Spalt R austretenden Welle beim Durchgang durch den Spalt L eine neue Welle, die mit den Teilen der ersten Welle, welche den halbburchsichtigen Schirm E durchsetzt haben, interferiert.

Hinter dem Schirm E kann man Interferenzstreifen beobachten, deren Entfernungen vom Zentralenstreifen den Quadratwurzeln aus einer Reihe von geraden Zahlen, wie in den Newton'schen Ringen, proportional sind. Auf Fig. 4 ist das entsprechende Interferenzbild dargestellt.

Die ziemlich grosse Breite der Interferenzstreifen bei den geringen Ausmassen des Schemas lässt vermuten, dass derselbe Versuch mit Röntgenstrahlen keine Schwierigkeiten verursachen wird, und zwar mit der interferometrischen Bestimmung des Brechungsindex des Materials des Schirms E.

Staatliches Optisches Institut
zu Leningrad.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendu de l'Académie des Sciences de l'URSS

ФИЗИКА

Г. Г. НЕУЙМИН

РЕЗОНАНСНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ СПЕКТРА ТАЛЛИЯ В ПАРАХ ЕГО ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым, 23 X 1933)

При освещении паров таллия (TlX) ультрафиолетовым светом различных искр было обнаружено испускание целого ряда линий атома металла (Tl) входящего в состав соли.

Наблюдались следующие группы линий:

2768, 3519—29 Å с уровней 3^2 D (4.5 V)
2580, 3230 Å с уровня 3^2 S (4.8 V)
2380, 2918—21 Å с уровней 4^2 D (5.1 V)
2316, 2826 Å с уровня 4^2 S (5.2 V)
2238, 2709—11 Å с уровней 5^2 D (5.5 V).

Кроме того значительно более ярко видны линии Tl 3776, 5351 Å с уровня 2^2S, которые являются следствием процесса фотодиссоциации

$$TlX + h\nu \rightarrow Tl^* (2^2S) + X \qquad (1)$$

Из энергетических соображений испускание вышеуказанных линий не может быть объяснено каким-либо процессом фотодиссоциации с одновременным возбуждением атома металла типа: $TlX + h\nu \rightarrow Tl^* + X$; так как эти линии исходят со столь высоких уровней, что энергии действующего кванта недостаточно для такого процесса. Даже линии с наиболее низких уровней, требующие для своего возбуждения 4.5 и 5.0 V, не могут быть возбуждены при таком процессе, так как для этого требуется энергия порядка 8 V, в то время как действующие кванты ($\lambda\lambda \geqslant 1850$ Å) могут обладать энергией в лучшем случае не больше 6.7 V.

Испускание указанных линий с высоких уровней совершенно не связано с процессом фотодиссоциации влекущим за собой испускание дублета 3776—5351 Å. Действительно напр. в случае TlBr фотодиссоциация вызывается $\lambda\lambda < 1990$ Å, а испускание указанных линий $\lambda\lambda > 2100$ Å.

Действие двух квантов также здесь не имеет места, так как зависимость интенсивности испускаемых линий от интенсивности возбуждающего света линейная, как то было установлено в специально поставленных опытах. В случае же действия двух квантов на молекулу зависимость должна быть квадратичная.

Подробным исследованием было выяснено, что число и относительные интенсивности испускаемых линий Tl почти не зависят от рода

соли (TlJ, TlBr, TlCl) и определяются в первую очередь применяемой искрой, т. е. спектральным составом возбуждающего света.

Это заставляет думать, что здесь происходит резонансное возбуждение паров Tl, присутствующих в парах соли благодаря термической диссоциации их. Присутствие паров чистого Tl было установлено путем возбуждения резонансной флуоресценции при освещении вакуумной таллиевой дугой и по наличию таллиевых линий в спектре поглощения.

При помощи ряда светофильтров удалось выделить области длин волн вызывающих появление отдельных групп линий Tl. Оказалось, что для линий исходящих с различных уровней они различны. А именно: группу 2768, 3519—29 Å вызывает область 2600—3000 Å, группы 2580, 3230 Å и 2380, 2918—21 Å область 2200—2600 Å и т. п. Т. е. что действующие длины волн лежат вблизи соответствующих линий поглощения Tl. Помещая на пути возбуждающего света сосуд с парами чистого Tl, можно полностью уничтожить испускание всех названных линий.

Этот факт указывает на то, что возбуждение происходит непосредственно около самой линии поглощения. Действительно в спектрах всех искр вызывающих испускание тех или иных групп линий, имеются линии близко совпадающие с соответствующими линиями поглощения Tl.

Однако, ввиду большой неточности совпадения возбуждающих линий с линиями поглощения (в отдельных случаях расстояние доходит до 0.5 Å) приходится предположить, что линии поглощения Tl в присутствии паров соли сильно расширены (упругость паров соли в опытах доходила до 100 мм).

Непосредственные промеры ширины линий поглощения на спектрограммах дали значение порядка 0.6 Å при этих давлениях. Так как возбуждающие линии в искре, также довольно широки, то можно допустить наличие такого резонанса, несмотря на неточное совпадение середины линий. Аналогичное, но меньшее расширение линий, при тех же температурах, имеет место и в чистых парах Tl, где также можно наблюдать, хотя и в более слабой степени, такое резонансное возбуждение Tl „чужими“ линиями.

Такие же точно явления наблюдаются в парах галоидных солей Bi и Pb; происхождение их несомненно то же, что и в случае Tl (2, 3).

Лаборатория фотохимии
Гос. Оптического института. Ленинград.

PHYSICS

THE RESONANCE EXCITATION OF THALLIUM SPECTRUM IN THE VAPOURS OF ITS HALIDE SALTS

By H. NEUJMIN

(*Communicated by S. Wawilow, Member of the Academy, the 23. X. 1933*)

On illuminating the vapours of some halide salts, such as BiI_3, (3) PbX_2, (2) TlX with ultra-violet light of different sparks, an emission of the metal lines was frequently observed, which proceeded from such high energy levels, that energetically it could not be ascribed to the photodissociation of the salt molecule.

Such an emission, almost independent of the halide atom contained in the salt, was found to be very intense in the TlX vapours.

The thallium lines observed were:

2768, 3519—29 Å from the levels 3^2 D (4.5 V)
2580, 3230 Å from 3^2 S (4.8 V)
2380, 2918—21 Å from 4^2 D (5.1 V)
2316, 2826 Å from 4^2 S (5.2 V)
2238, 2709—11 Å from 5^2 D. (5.5 V)

This emission is not due to any photodissociation process of the type:

$$TlX + h\nu \rightarrow Tl^* (2^2S) + X \qquad (1)$$

because the dissociation of the TlX molecule with an excitation even of the lowest of the above mentioned levels requires nearly 8 V and the energy of the shortest transmitted wave-length does not exceed 6.7 V (1850 Å). The intensities of the emitted lines show a linear dependence on the intensity of the exciting light, the combined action of the two quanta of light beeing thus out of the question.

A series of experiments with various light-filters was made in order to determine the acting wave-lenghts. These wave-lengths differed for each energy level. The group of lines 2768, 3519—29 Å is excited in the region 2600—3000 Å, that of 2580, 3230 and 2370, 2918—21 Å in the region 2200—2600 Å, and so on. Briefly, the exciting wave-lengths lie near the absorption lines of the Tl atom. When a quartz tube containing Tl vapour is introduced in the way of the exciting light all emission of these lines disappears. This leads to the conclusion, that the excitation takes place in a region quite close to the absorption lines. In fact, all the sparks exciting the line emission have strong lines near the corresponding Tl lines. Before we proceed to explain how this resonance excitation with „foreign lines" comes to occur, we must prove, that the TlX vapor contains enough free Tl atoms. The experiments showed this to be the case. Indeed, the absorption spectra of all investigated salts contain the Tl lines. The same lines could also be observed in resonance on illuminating the TlX vapour with a vacuum thallium arc. On raising the temperature of the tube these lines appear stronger, their intensity evidently following the degree of the thermal dissociation of the salt.

It remains now to explain, how the observed resonance excitation is possible in spite of the noticeable difference in the exciting and the excited wave length (in some cases nearly 0.5 Å). Most experiments were made at high pressures of the salt vapour (upto 100 mm). The absorption lines at these pressures are usually strongly broadened. The direct measurements on the spectrograms under these conditions gave for the absorption lines of thallium a width of nearly 0.6 Å.

If we consider now that the exciting spark lines are also broadened, we come to the conclusion that a resonance can really take place, notwithstanding that the centres of the lines do not exactly coincide. A similar line broadening takes place also in pure Tl vapour, where a resonance excitation with spark lines, although weaker, was likewise observed.

Photo-chemical Laboratory
of the Optical Institute
Leningrad.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ХИМИЯ

А. А. ГРИНБЕРГ и В. М. ШУЛЬМАН

ОБ ИЗОМЕРНЫХ ПАЛЛАДОДИАММИНАХ

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым, 5 XI 1933)

Вопрос о существовании геометрически изомерных палладодиамминов послужил в последнее время предметом повторной дискуссии.

В 1927 г. Krauss и Brodkorb описали случай подобной изомерии на примере соединений $[Pd2PyCl_2]$ и $[Pd2C_2H_5NH_2Cl_2]$.

Работа Krauss'a и Brodkorb'a была проверена рядом исследователей, причем результаты ее не могли быть подтверждены. Согласно указаниям одного из нас (А. А. Гринберг, 1) а также Drew с сотрудниками, описанные Krauss'ом и Brodkorb'ом (2) соли стоят друг к другу в отношении координационной полимерии.[1]

В противоречии с утверждением Drew, (4) отрицающего существование геометрически изомерных палладодиамминов вообще, нам удалось их изолировать.

Красные и желтые соли состава $Pd2AX_2$ не изомерны, так как красные соли обладают строением $[Pd4A]\,[PdX_4]$.

Однако, существуют и действительные изомеры соединений, отвечающие общей формуле $Pd2AX_2$.

Нами были получены следующие пары изомерных палладодиамминов: $[Pd2NH_3Cl_2]$, $[Pd2NH_3Br_2]$, $[Pd2PyCl_2]$ и $[Pd2PyBr_2]$.

Издавна известные палладодиаммины образуются при действии HCl либо HBr на соответствующие тетраммины.

Вновь полученные палладодиаммины образуются при действии $NH_4C_2H_3O_2$ на водные растворы $K_2[PdCl_4]$ или $K_2[PdBr_4]$.

При замене уксуснокислого аммония, уксуснокислым пиридинием, получаются приведенные выше палладодипиридины.

Полученные таким образом изомеры обладают точно тем же составом, что и ранее известные палладодиаммины, отличаясь от таковых, в тоже время, по цвету, кристаллической форме, растворимости, электропроводности, равно как и по отношению к иодистому калию и соляной кислоте.

Оба изомера окрашены в желтый цвет, причем вновь полученные обладают несколько буроватым оттенком.

Новые палладодиаммины, подобно ранее известным, под действием $AgNO_3$ постепенно выделяют из водных растворов чистые AgCl (AgBr),

[1] Упомянутые немецкие исследователи впоследствии сами отказались от выдвинутой ими точки зрения относительно существования геометрической изомерии палладодиамминов (3).

не имеющие ничего общего с бурыми палладий-содержащими осадками, столь характерными для координационно-полимерных соединений $[Pd4A][PdX_4]$.

По всей видимости все палладодиаммины монсмерны.

За допущение геометрической изомерии говорят следующие факты:

1) Изомерные палладодиаммины получаются в тех же условиях, при которых происходит образование соответственных, безусловно геометрически-изомерных солей платины.

В связи с этим, ранее известные палладодиаммины следует рассматривать как аналоги транс-соединений, вновь же полученные — как аналоги cis-платосолей.

Таким образом, полученным нами соединениям должно приписать формулы:

$$\left[\begin{matrix} NH_3 & Cl \\ & Pd \\ NH_3 & Cl \end{matrix}\right], \quad \left[\begin{matrix} NH_3 & Br \\ & Pd \\ NH^3 & Br \end{matrix}\right] \quad \text{и т. д.,}$$

описанным же ранее, строение:

$$\left[\begin{matrix} NH_3 & Cl \\ & Pd \\ Cl & NH_3 \end{matrix}\right] \quad \left[\begin{matrix} NH_3 & Br \\ & Pd \\ Br & NH_3 \end{matrix}\right] \quad \text{и т. д.}$$

2) В пользу присвоения каждому из рассматриваемых соединений именно той конфигурации (из двух возможных), как это следует из приведенных формул строения, говорит вся совокупность физических свойств палладодиамминов.

Особенно нужно подчеркнуть то обстоятельство, что cis-изомеры обладают более интенсивной окраской, нежели соответственные trans-соединения.

С другой стороны, растворимость палладодиамминов при переходе от cis-препаратов к trans изменяется в том же направлении как и в случае платосолей.

Известно, что соли: cis $[Pt2NH_3Cl_2]$ и $[Pt2NH_3Br_2]$ значительно более растворимы в воде, чем их геометрические изомеры. То же самое оказывается и в случае cis и trans- $[Pd2NH_3Cl_2]$ и $[Pd2NH_3Br_2]$.

При этом следует отметить, что отношение величин растворимостей cis- и trans-изомеров оказывается для обоих металлов величиной одного и того же порядка.

В случае платодипиридинхлоридов $[Pt2PyCl_2]$, по Hantzsch'y, trans-форма значительно лучше растворима в хлороформе, чем cis-изомер.

Совершенно аналогичное поведение обнаруживают палладо-соединения $[Pd2PyCl_2]$, причем, тот изомер, который, в соответствии со способом его получения, рассматривается нами как cis-соединение, оказывается значительно менее растворимым в $CHCl_3$.

3) Вновь полученные палладодиаммины значительно легче поддаются действию HCl чем ранее известные.

Такое поведение, применительно к ряду платосоединений, характерно для cis-изомеров.

Изолированные нами „cis"-палладодиаммины дают характерную реакцию с KI. При прибавлении нескольких капель водного раствора KI к ацетоновому раствору „cis"-$[Pd2NH_3Br_2]$ происходит интенсивное красное окрашивание. „Trans"-соединение, хотя и растворимо в CH_3COCH_3, этой реакции не дает (легкое буровато-желтое окрашивание).

Cis-$[Pd2NH_3Cl_2]$ — подобно бромиду, также дает реакцию с KI, но в несколько ослабленной степени, что следует отнести за счет малой растворимости соединения в ацетоне.

Та же реакция может быть произведена при действии KI на растворы „cis"-$[Pd2PyCl_2]$ и „cis"-$[Pd2PyBr_2]$ в хлороформе. При этом, верхний (водный) слой приобретает красную окраску.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$[Pd2NH_3Cl_2]$ из $K_2[PdCl_4]$ и $NH_4C_2H_3O_2$.

Уравнение образования: $K_2[PdCl_4] + 2NH_4C_2H_3O_2 = [Pd2NH_3Cl_2] + 2HC_2H_3O_2$.

Иглообразные кристаллы (вытянутые призмы) буровато-желтого цвета.

Анализ: вычислено для $Pd2NH_3Cl_2$: 50.40% Pd 33.50% Cl
найдено „ „ 50.32 „ 33.65 „

$[Pd2NH_3Br_2]$ из $K_2[PdBr_4]$ и $NH_4C_2H_3O_2$

Большей частью удлиненные коричнево-желтые кристаллы призматического габитуса.

Анализ: вычислено для $Pd2NH_3Br_2$: 35.49% Pd 53.18% Br
найдено „ „ 35.62 „ 53.14 „

$[Pd2PyCl_2]$ из $K_2[PdCl_4]$ и ацетата пиридиния.

Вытянутые желтые призмы.

Анализ: вычислено для $Pd2PyCl_2$: 31.78% Pd
найдено „ „ 31.45 „

$[Pd2PyBr_2]$ из $K_2[PdBr_4]$ и ацетата пиридиния.

Весьма мелкокристаллические желтые таблички.

Анализ: вычислено для $Pd2PyBr_2$: 25.14% Pd
найдено: „ „ 25.17 „

Полученные нами значения для растворимости сведены в следующей таблице:

Таблица 1

Препарат	Растворитель	Длительность опыта	Растворимость
„cis" $Pd2NH_3Cl_2$	вода	4 ч. 30 м.	0.253
„ „	„	3 ч. —	0.275
„ „	„	3 ч.	0.281
тот же препарат (постаревший).	„	3 ч.	0.080
„trans" $Pd2NH_3Cl_2$	„	—	0.038
„ „	„	4 ч.	0.044
„cis" $Pd2NH_3Cl_2$ + trans „ „	„	5 ч. 30 м.	0.0925
„cis" $Pd2NH_3Br_2$	„	— 15 м.	0.171
„ „	„	2 ч. 30 м.	0.094
„	„	4 ч. 30 м.	0.058
„trans" $Pd2NH_3Br_2$	„	6 ч. —	0.034
„ „	„	— 15 м.	0.018
„cis" $Pd2PyCl_2$	хлороформ.	4 ч.	0.160*
„ „	„	2 недели	0.130
„trans" $Pd2PyCl_2$	„	4 ч.	0.896

Из таблицы явствует, что в случае более длительных определений растворимости cis-препаратов получаются меньшие цифры.

Особенно резко это обстоятельство выражено в случае cis-$Pd2NH_3Br_2$.

Подробное же явление имеет место в том случае, если для определений растворимости пользоваться постаревшими препаратами, а равно и тогда, когда в растворе одновременно присутствуют обе формы.

* Проба слегка мутноватая.

Судя по имеющимся в нашем распоряжении предварительным данным, это уменьшение растворимости должно быть связано с изомеризацией в водном растворе cis-формы в trans.

О произведенных совместно с С. И. Хорунженковым измерениях электропроводности будет исчерпывающе сообщено в другом месте. Здесь же ограничимся приведением некоторых начальных значений молекулярной электропроводности:

Таблица—Tabelle 2

Препарат Präparat	Разбавление Verdünnung	От начала растворения Seit Anfang des Auflösens	Электропроводность Wert
$Pd2NH_3Cl_2$ cis	M : 1000	2 M 40 S	68.1
„ „	„	6 M 20 S	75.3
„ „	M : 2000	6 M 50 S	86.4
„ trans	M : 1000	6 M 30 S	49.6
„ „	M : 2000	6 M 10 S	73.4
$Pd2NH_3Br_2$ cis	M : 500	5 M 0 S	88.6
„ „	M : 2000	5 M 0 S	133.8
$Pd2NH_3Br_2$ trans	M : 2000	5 M 10 S	43.6

Платиновый институт
Академии Наук.

CHEMIE

UBER ISOMERE PALLADODIAMMINE

Von A. GRÜNBERG und V. SCHULMANN

(Vorgelegt von N. Kurnakov, Mitglied der Akademie, d. 5. XI. 1933)

Die Frage nach der Existenz geometrisch-isomerer Palladodiammine wurde in den letzten Jahren wiederholt diskutiert. Solch eine Isomerie wurde im 1927 von Krauss und Brodkorb am Beispiele der Verbindungen $[Pd2PyCl_2]$ und $[Pd2C_2H_5NH_2Cl_2]$ beschrieben. Die Resultate von Krauss und Brodkorb wurden von verschiedenen Forschern nachgeprüft und konnten dabei nicht bestätigt werden. Nach den Angaben sowohl eines von uns (Grünberg) (1) als auch von Drew und Mitarbeitern stehen die von Krauss und Brodkorb (2) beschriebenen Salze zueinander im Verhältnis der Koordinationspolymerie. Selbst die genannten deutschen Forscher haben ihren ursprünglichen Standpunkt über das Vorhandensein der cistrans-Isomerie bei den Palladodiamminen aufgegeben (3). Aber während Drew (4) am Schlusse seiner Untersuchung zur Aussage gelangt, dass es überhaupt keine geometrisch-isomere Palladodiammine gebe, ist es uns gelungen solche tatsächlich nachzuweisen.

Die roten und gelben Salze von der Zusammensetzung $Pd2AX_2$ sind nicht isomer, da die roten Salze die Konstitution $[Pd4A]\,[PdX_4]$ besitzen. Aber es gibt auch wirkliche Isomere der allgemeinen Formel $Pd2AX_2$.

Es ist uns gelungen folgende Paare isomerer Palladodiammine darzustellen: $Pd2NH_3Cl_2$, $Pd2NH_3Br_2$, $Pd2PyCl_2$, und $Pd2PyBr_2$.

Die altbekannten Palladodiammine entstehen bei der Einwirkung von HCl bezw. HBr auf die entsprechenden Tetrammine. Die neu dargestellten Palladodiammine entstehen bei der Einwirkung von $NH_4C_2H_3O_2$ auf die wässrige Lösung von $K_2[PdCl_4]$ oder $K_2[PdBr_4]$. Nimmt man statt Ammonazetat Pyridiniumazetat, so erhält man die oben zitierten Palladodipyridine. Die neu erhaltenen Isomeren haben genau dieselbe Zusam-

mensetzung wie die bekannten Palladodiammine. Sie unterscheiden sich aber von denselben durch ihre Farbe, Kristallform, Löslichkeit, elektrische Leitfähigkeit, sowohl durch das Verhalten gegen KJ und HCl.

Die beiden Isomeren sind gelblich gefärbt, dabei sind die neudargestellten etwas bräunlich. Sowohl die altbekannten Palladodiammine, wie auch die neuen geben in wässriger Lösung, mit $AgNO_3$ versetzt, allmählich reines AgCl, bzw. AgBr, aber keine braunen palladiumhaltigen Niederschläge, die für die koordinationspolymeren Verbindungen [Pd4A] [PdX_4] so charakteristisch sind.

Allem Anschein nach sind beide Verbindungsreihen monomer. Für die Annahme der geometrischen Isomerie sprechen folgende Tatsachen:

1. Die isomeren Palladodiammine entstehen unter denselben Bedingungen, wie die entsprechenden zweifellos geometrisch isomeren Platosalze. Die altbekannten Palladodiammine sind dabei als Analoga der trans-, die neudargestellten — als Analoga der cis-Platosalze anzusehen. Somit ist den neudargestellten Formen die Formel:

$$\begin{bmatrix} NH_3 & Cl \\ & Pd \\ NH_3 & Cl \end{bmatrix}$$, den altbekannten die Formel $$\begin{bmatrix} NH_3 & Cl \\ & Pd \\ Cl & NH_2 \end{bmatrix}$$ zuzuschreiben.

2. Zugunsten der eben erwähnten Verteilung der möglichen Konfigurationen spricht auch die Gesamtheit der physikalischen Eigenschaften der Palladodiammine. Besonders ist hervorzuheben, dass die „cis"-Isomeren intensiver gefärbt sind, als die entsprechenden „trans"-Verbindungen, und dass deren Löslichkeitsverhältnisse in derselben Weise ausfallen, wie es bei den entsprechenden Plato-Verbindungen der Fall ist.

Bekanntlich sind die Salze cis-[$Pt2NH_3Cl_2$] und cis-[$Pt2NH_3Br_2$] weit löslicher in Wasser, als ihre geometrischen Isomere. Dasselbe gilt auch für den Fall von cis- und trans-[$Pd2NH_3Cl_2$] und [$Pd2NH_3Br_2$]. Dabei ist zu bemerken, dass auch das Verhältnis der Löslichkeitwerte für die cis- und trans-Isomeren bei beiden Metallen von derselben Grössenordnung ist.

Bei den Platodipyridinchloriden [$Pt2PyCl_2$] ist nach Hautzsch die trans-Form viel löslicher in Chloroform, als die cis-Verbindung. Ganz analog verhalten sich auch die Palladoverbindungen [$Pd2PyCl_2$], wobei die von uns dargestellte Verbindung, die nach ihrer Entstehungsweise als cis-Form anzusehen ist, auch viel geringere Löslichkeit in $CHCl_3$ zeigt.

3. Die neudargestellten Palladodiammine werden durch HCl viel stärker angegriffen, als die altbekannten. Ein Solches Verhalten ist in der Platoreihe gerade für die cis-Verbindungen charakteristisch.

Die neudargestellten „cis"-Palladodiammine werden durch eine Farbenreaktion mit KJ charakterisiert. „Cis"-[$Pd2NH_3Br_2$] in Azeton gelöst und mit einigen Tropfen wässriger KJ-Lösung versetzt, ergibt sofort eine intensivrote Färbung. Die trans-Verbindung, obwohl auch azetonlöslich, zeigt diese Reaktion nicht; es ergibt sich nur eine bräunlich-gelbe Färbung „Cis"-[$Pd2NH_3Cl_2$] zeigt auch diese Reaktion, aber in geringerem Masse, was auf dessen schwere Löslichkeit in Azeton zurückzuführen ist. Die gleiche Reaktion findet auch statt bei Versetzen in der Kälte der Chloroformlösungen von „cis" [$Pd2PyCl_2$] und „cis" [$Pd2PyBr_2$] mit wässeriger KJ-Lösung, wobei die obere (wässrige) Schicht eine rote Färbung annimmt.

EXPERIMENTELLES

$Pd2NH_3Cl_2$ aus $K_2[PdCl_4]$ und $NH_4C_2H_3O_2$.

Bildungsgleichung: $K_2[PdCl_4] + 2NH_4C_2H_3O_2 = Pd2NH_3Cl_2 + 2HC_2H_3O_2$.

Nadelförmige Kristalle (ausgedehnte Prismen). Bräunlich-gelb.

Analyse: Ber. für $Pd2NH_3Cl_2$: 50.40% Pd, 33.50% Cl; gef.: 50.32% Pd; 33.65% Cl.

$Pd2NH_3Br_2$ aus $K_2[PdBr_4]$ und $NH_4C_2H_3O_2$.

Meistens verlängerte bräunlich-gelbe prismatischartige Kristalle.

Analyse: Ber. für $Pd2NH_3Br_2$: 35.49% Pd; 53.18% Br; gef. 35.62% Pd; 53.14% Br.

$Pd2PyCl_2$ aus $K_2[PdCl_4]$ und Pyridiniumazetat.

Verlängerte gelbe Prismen.

Analyse: Ber. für $Pd2PyCl_2$: 31.78% Pd; gef. 31.45% Pd.

$Pd2PyBr_2$ aus $K_2[PdBr_4]$ und Pyridiniumazetat.

Sehr feinkristallinische gelbgefärbte Täfelchen.

Analyse: Ber. für $Pd2PyBr_2$: 25.14% Pd; gef. 25.17%.

Die gewonnenen Löslichkeitsdata sind in der vorliegenden Tabelle 1 zusammen gestellt.

Tabelle 1

Präparat.	Lösungsmittel	Versuchsdauer	Wert
„Cis"-$Pd2NH_3Cl_2$	Wasser	4 St. 30′	0.253
„ „	„	3 St.	0.275
„ „	„	3 St.	0.281
Dasselbe Präparat gealtert	„	3 St.	0.080
„Trans"-$Pd2NH_3Cl_2$	„	—	0.038
„ „	„	4 St.	0.044
„Cis"-$Pd2NH_3Cl_2$ + „Trans"-$Pd2NH_3Cl_2$	„	5 St. 30′	0.0925
„Cis"-$Pd2NH_3Br_2$	„	— 15′	0.170
„ „	„	2 St 30′	0.094
„ „	„	4 St. 30′	0.058
„Trans"-$Pd2NH_3Br_2$	„	6 St.	0.034
„ „	„	— 15′	0.018
„Cis"-$Pd2PyCl_2$	Chloroform	4 St.	0.160
			Die Probe nur etwas trübe
„ „	„	2 Wochen	0.130
„Trans"-$Pd2PyCl_2$	„	4 St.	0.896

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass bei längerer Dauer der Löslichkeitsbestimmung an den „cis"-Präparaten niedrigere Löslichkeitswerte erhalten werden. Besonders ist es im Falle von cis-$Pd2NH_3Br_2$ ausgeprägt. Dasselbe findet statt, wenn man zur Bestimmung gealterte „cis"-Präparate benutzt, sowie auch im Falle gleichzeitigen Vorhandenseins in Lösung der beiden isomeren Formen.

Diese Löslichkeitsverminderung scheint mit der Umwandlung der wassergelösten „cis"-Präparate in die entsprechenden „trans"-Formen verknüpft zu sein.

Über die gemeinsam mit S. I. Chorunszhenkow ausgeführten Leitfähigkeitsuntersuchun gen wird an einem anderen Orte ausführlich berichtet.

Hier seien blos einige Anfangswerte er wähnt (s. Tabelle 2 auf ver Seite 218).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR.

1 Изв. инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., вып. 10 (1932)
2 Ztschr. anorg. Chem, 165, 73 (1927).
3 Festschr. funfzigjährig. Bestehen Platinschm elze G. Siebert, Hanau, 215 (1931).
4 Journ. Chem. Soc. London, Sept, 2328 (1932).

Platin-Institut
der Akademie der Wissenschaften.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ХИМИЯ

Н. Н. ВОРОЖЦОВ-младший и П. В. КАРЛАШ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРТО- И ПАРА-ДИХЛОРБЕНЗОЛА С ЗАКИСЬЮ МЕДИ И ВОДОЙ

(Представлено академиком А. Е. Фаворским, 20 X 1933)

При разработке способа получения хлорфенола из пара-дихлорбензола обменом одного атома хлора на гидроксил нагреванием хлорпроизводного с водой и связывающими кислоту веществами ($Ca(OH_2)$, Na_2CO_3 MgO) нами было отмечено, что кроме хлорфенола всегда образуется, в качестве побочного продукта, незамещенный фенол.

Опыты велись в стальном вращающемся автоклаве, снабженном медной футеровкой, при температуре 250—350°.

При повторении опытов в тех же условиях без связывающих кислоту веществ, т. е. при нагревании парадихлорбензола в автоклаве с водой также удалось отметить образование фенола. Однако, при повторении этого опыта количество фенола, равно как и количество вступившего в реакцию дихлорбензола стало с каждым опытом уменьшаться и через несколько опытов реакция полностью прекратилась. При этом удалось отметить изменение поверхности медной футеровки. В то время, как при опытах в присутствии $Ca(OH)_2$ и Na_2CO_3 поверхность меди была покрыта темным слоем окисла, после опытов с водой окислы полностью исчезли и поверхность меди стала блестящей металлической. Одновременно полностью прекратилось образование фенола. Это с несомненностью указывает, что восстановлению дихлорбензола до фенола нельзя отнести за счет металлической меди, а скорее следует отнести за счет окисла меди— вероятнее всего закиси меди. Для проверки этого предположения были поставлены опыты нагревания *n*-дихлорбензола с $Ca(OH)_2$ и закисью меди. Действительно, при этом, в отличие от опытов с одним $(Ca(OH)_2$. в качестве продукта реакции, образовалась уже не смесь *n*- хлорфенола с фенолом, а один фенол. Повторение опытов с добавлением закиси меди в отсутствии $Ca(OH)_2$ показало, что известь отнюдь не является необходимой для образования фенола — выход фенола даже выше в ее отсутствии. При дальнейшей проработке этой реакции удалось найти зависимость выхода фенола от различных факторов, а также получить некоторые указания по механизму реакции.

Изучение влияния температуры показало, что реакция эта идет уже при 250° и давлении 60 атм. При этом, однако, скорость ее невелика. За 3 часа вступает в реакцию только 20% дихлорбензола и образуется 6.3% теории фенола. При 275° и давлении 80 атм. за 3 часа вступает в реакцию уже 92% дихлорбензола и выход фенола равен 46% теории. Эти опыты проведены при загрузке на 49 г дихлорбензола, 400 $см^3$ воды и 50 г закиси меди (примерно 1 моль Cu_2O на моль дихлорбензола).

Изменение количества закиси меди показало, что снижение количества ее ниже 1 моля на моль дихлорбензола пропорционально снижает

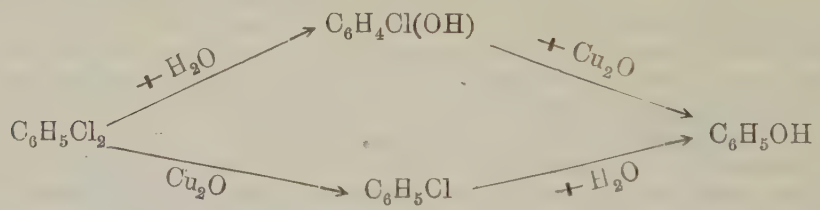
выход фенола (20.7% при 0.4 моля вместо 48% при 1 моле), в то время как повышение количества закиси меди выше 1 моля лишь незначительно увеличивает выход фенола 49.9% при 1.5 моля и 53% при 2 молях). Эти опыты проведены при 300° в течение 3 часов. Главная реакция при нагревании дихлорбензола с водой и закисью меди может быть, в согласии с вышеприведенными данными, представлена уравнением;

$$C_6H_4Cl_2 + Cu_2O + H_2O = C_6H_5OH + CuO + CuCl_2.$$

Закись меди при этом переходит в окись меди и хлорную медь, восстанавливая дихлорбензол до фенола и связывая образующуюся при этом соляную кислоту.

В качестве побочного продукта удалось установить образование 2—10% от теории хлорбензола, идентифицированного в виде динитрохлорбензола.

Ввиду того, что специальный опыт показал, что хлорбензол в условиях опыта лишь частично превращается в фенол, представлялось мало вероятным, что хлорбензол является единственным промежуточным продуктом при получении фенола. Так как возникло предположение, что промежуточным продуктом является парахлорфенол, было изучено взаимодействие парахлорфенола с закисью меди и водой при 300°. При этом парахлорфенол полностью вступил в реакцию и из реакционной массы удалось выделить 50% теории фенола. В данном случае закись меди реагирует только как восстановитель, заменяя хлор на водород. Это делает достаточно вероятным, что парахлорфенол является промежуточным продуктом при образовании фенола из дихлорбензола и схема реакции может быть представлена следующим образом:



причем образование фенола через хлорбензол видимо играет подчиненное значение.

Фенол, полученный из дихлорбензола, перегоняется при 180—182°, плавится при 38—40°. Полученное действием на него бензоил-хлорида бензоильное соединение плавится при 68°. Присутствия хлорфенола в нем обнаружить не удалось.

С целью установить, является ли данная реакция специфичной для *п*-дихлорбензола или к ней способны и иные хлоропроизводные бензола, были поставлены опыты с *о*-дихлорбензолом. В виду малой доступности чистого *о*-дихлорбензола нами применялся *о*-дихлорбензол, содержащий примесь *п*-дихлорбензола. Он готовился из полихлоридов бензола, получаемых в качестве побочного продукта при хлорировании бензола на монохлорбензол. Технический продукт разгонялся с дефлегматором и фракция 172—180° для уменьшения содержания *п*-дихлорбензола вымораживалась при 0°. Опыты, проведенные с полученной таким образом жидкой смесью *о*- и *п*-дихлорбензолов дали результаты, практически идентичные с полученными при применении чистого

n-дихлорбензола. *o*-дихлорбензол реагирует, видимо, скорее *n*-дихлорбензола, так как в тех случаях, когда реакция не доводилась до полного исчезновения полихлоридов, из непрореагировавших полихлоридов уже при комнатной температуре выкристаллизовывался *n*-дихлорбензол.

Попытки заменить закись меди иными восстановителями именно $Fe(OH)_2$, $Sn(OH)_2$ дали отрицательные результаты. Следовательно закись меди является специфическим реагентом, при помощи которого удается в дихлорпроизводных заменить один хлор на водород, а другой на гидроксил, т. е. закись меди реагирует в этом случае двояко — как восстановитель и как основание.

Образование фенола в качестве побочного продукта при получении парахлорфенола из дихлорбензола отмечено А. И. Киприяновым и М. М. Дашевским (Укр. Хим. Журн. научн. техн., ч. 7, № 2, 82, 1932), подробно изучавшими получение хлорфенолов из дихлорбензолов, причем в качестве возможного объяснения его образования ими выдвигается действие водорода, образующегося из остальных стенок автоклава или аутооксидация гидрохинона через соприкосновение с железом. Нам представляется более правдоподобным, что образование фенола и у этих исследователей обуславливалось наличием закиси меди образующейся из вводимого ими катализатора, полухлористой меди или медной бронзы, действием щелочей.

Институт высоких давлений.
Ленинград.

CHEMIE

ÜBER DIE REAKTION VON *O*-UND *P*-DICHLORBENZOLEN MIT KUPFEROXYDUL UND WASSER

N. WOROZČOV Jr. und P. KARLASCH

(*Vorgelegt von A. Favorskij, Mitglied der Akademie, d. 20. X. 1933*)

Ber der Ausarbeitung des Herstellungsverfahrens von *p*-Chlorphenol durch Einwirkung von Alkalien auf *p*-Dichlorbenzol in einem mit Kupfer ausgekleidetem Autoklaven wurde Bildung von Phenol als Nebenprodukt nachgewiesen. Dieses wird hervorgerufen durch den reduzierenden Einfluss des Kupferoxyduls, das sich aus metallischem Kupfer unter der Einwirkung von Alkalien bildet, da bei der Erwärmung des *p*-Dichlorbenzols mit 1 Mol Kupferoxydul und Wasser nur Phenol mit einer Ausbeute von 50% des theoretischen Betrages gebildet wird. Bei einer Temperatur von 275° und 80 Atm. Druck dauert die Reaktion drei Stunden. Als Nebenprodukt erhält man unbedeutende Mengen (bis zu 10% d. theor. Betr.) von Chlorbenzol. Die Reaktion scheint über Bildung von *p*-Chlorphenol als Zwischenprodukt zu verlaufen, denn bei Erwärmung mit Kupferoxydul wird aus *p*-Chlorphenol auch Phenol gebildet.

Bei Anwenden von *o*-Dichlorbenzol, das etwas *p*-Dichlorbenzol enthält, bleibt die Phenolausbeute dieselbe. Bei Anwenden anstatt des Kupferoxyduls von anderen reduzierenden Mitteln wurden keine bedeutenden Mengen von Phenol nachgewiesen. Das Kupferoxydul ist ein spezifisches Reagens, welches in Dichlorbenzolen ein Chlor durch Wasserstoff und das andere durch Hydroxyl ersetzt. Dabei reagiert Kupferoxydul gleichzeitig als Reduktionsmittel und als Base.

Institut für Hochdruck
Leningrad.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

М. ЧАЙЛАХЯН

ЯРОВИЗАЦИЯ РАСТЕНИЙ СВЕТОМ

(Представлено академиком А. А. Рихтером, 23 IX 1933)

Яровизация растений, т. е. превращение озимого растения в яровое основывается на действии пониженных температур (2—5° С) на тронувшиеся в рост семена или на кустящиеся растения. Подвергнутые такому воздействию, т. е. яровизированные семена отличаются от обычных, неяровизированных тем, что они в дальнейшем на фоне одинакового светового режима, температуры, влажности и других факторов развиваются в растение обычного ярового типа, т. е. выходят в трубку, колосятся и дают зрелые семена в один вегетационный период. Таким образом, определяющая ход развития роль из комплекса важнейших внешних факторов отводится температуре.

Поразительное действие фотопериодов, продолжительности света, получаемого растением в одни сутки на соотношение между вегетативным и репродуктивным ростом растений открыло возможности подойти к явлению яровизации со стороны действия на растение светом. Яровизация растений пониженной температурой представляет собой нечто иное как экспериментальную имитацию того хода температурных условий, которые озимые растения проходят в естественной обстановке. Подобного рода воздействие на озимые растения в сторону побуждения их к репродуктивному развитию можно было ожидать от хода фотопериодических условий, характерного для периода развития озимых, т. е. короткий день в ранней стадии развития (кущение включительно) и последующее удлинение дня, соответствующее весеннему дню естественных условий.

С другой стороны, благоприятное действие удлинения светового дня при помощи дополнительного искусственного освещения на развитие озимых и яровых злаков дало основание ожидать благоприятного эффекта от яровизации растений непрерывным освещением.

Экспериментальная проверка высказанных положений была проведена в летние периоды 1932—1933 гг. при вегетационных домиках Детскосельской физиологической лаборатории ВИР (1932) и Института прядильных культур в Ленинграде (1933). В качестве объектов были взяты озимые: пшеница „украинка“ (*v. erythrospermum*), ячмень 02 495 (*v. pallidum*) рожь „Вятка“, вика украинская А—101 и рапс № 155.[1]

Семена в сухом виде были высажены 2 июня в Митчерлиховских сосудах и оставлены до появления всходов в вегетационном домике. После появления всходов, часть растений каждого типа культуры была помещена на непрерывное освещение, которое складывалось из обычного дня, плюс электрическое освещение лампами накаливания в 200 W на

[1] В дальнейшем приводятся результаты более полных опытов (1933).

расстоянии 1 м (24 часа), часть на нормальном свету (N), и часть на искусственном свету до 10 час. ежедневно. Растения последнего варианта были помещены в специальный темный домик, три стороны и крыша которого раскрывались при помощи шарниров на 10 час. ежедневно, а остальное время были плотно прикрыты. Специально устроенные отверстия допускали хорошую вентиляцию растений в темноте. Через 40 дней часть растений уже в стадии кущения с 10-часового дня была переставлена на нормальный день, другая часть на непрерывное освещение; с нормального дня часть растений переставлена на непрерывное освещение

Яровизация озимой ржи светом.
The yarovization of winter rye by the action of light.

Таким образом для каждой культуры в опыте были оставлены варианты: 24 ч., N + 24 ч., 10 ч. + 24 ч., 10 ч. + N и 10 ч. Растения содержались наружу с 10 VI по 20 VIII; в остальное время, с целью избежать воздействия пониженных температур опыты проводились в вегетационном домике, где температура не спускалась ниже 15° С. Одинаковые условия влажности поддерживались равномерной поливкой всех сосудов.

В первое время развития растения усиленно кустились, что типично для озимых при весеннем посеве их. Однако, уже характер кущения и структура куста носили резкий отпечаток того светового режима, которому растения подвергались. От распластанного, прижатаго к земле, низкого типа ветвления злаков на 10 часовом дне до высокоприподнятой, комплектной формы куста. У растений 24-часового дня можно было наблюдать все переходные формы ветвления, располагающиеся строго пропорционально количеству часов ежедневного света, получаемого растениями. На приводимой фотографии 16 VIII для озимой ржи „Вятки", где в крайнем 24-часовом варианте растения перешли к трубкованию, как раз и представлена вся гамма последовательных переходов от озимого habitus'a к типичному яровому, где уже имеется сплошное трубкование.

Такую же картину динамики яровизации, т. е. превращения озимого растения в яровое, представляли растения ячменя, пшеницы и вики подвергнутые различному световому режиму. Проведенное анатомическое изучение конусов наростания показало, что бо́льшая степень дифференциации зародышевых колосьев у ржи, пшеницы и ячменя соответствовала бо́льшему приближению формы ветвления к яровому habitus'у и наоборот. Иначе говоря, дифференциация зародышевого колоса коррелируется с формой кущения.

Последующее трубкование, раньше всего наступившее у озимой ржи вполне подтвердило наметившуюся картину последовательной подготовленности растений к процессам плодообразования. Из растений озимой ржи начали выходить в трубку прежде всего стоявшие на непрерывном свету (24), затем получившие 40 дней нормальный свет и переведенные на непрерывный свет (N + 24), и получившие короткий день + непрерывный свет (10 + 24). Остальные растения продолжали куститься. Участвовавшие в опытах озимые растения, несмотря на принадлежность их к различным ботаническим семействам (*Gramineae, Cruciferae, Leguminosa*), реагировали на световую обработку в одном и том же направлении, хотя степень чувствительности их была далеко неодинакова. Приводимая таблица показывает сроки яровизации разных вариантов, т. е. сроки наступления стадии выхода в трубку у злаков, цветения у вики и бутонизации у рапса.

Количество дней от посева до наступления стадии выхода в трубку у злаков, цветения у вики и бутонизации у рапса

Растение	24	N + 24	10 + 24	N	10 + N	10	Примечание
Оз. рожь „Вятка“ . . .	64	72	86	—	—	—	
Озимая вика	55	68	—	—	—	—	
Озимый рапс	90	90	—	—	—	—	
Оз. пшеница „Украинка“	90	105	—	—	—	—	Отдельные растения
Оз. ячмень 02495 . .	100	—	—	—	—	—	

В этой таблице показан порядок расположения культур по их чувствительности к световому воздействию, т. е. степень озимости растений в отношении к световому фактору. Естественно предположить, что существует большой диапазон этой озимости у растений одного и того же рода (напр. у различных сортов ржи или пшеницы) и, что иной подбор представителей взятых групп (родов) растений может дать несколько другой порядок расположения растений по их чувствительности к свету.

К середине сентября растения озимой ржи имели мощные стебли, достигавшие двух метров высоты, с крупными цветущими колосьями (варианты 24 и N + 24). Растения озимой вики (24 и N + 24) развили большую зеленую массу, причем растения при измерении показали $1^1/_2$—$2^1/_2$ м длины; дали обильное цветение и образовали плоды. Если у пшеницы только отдельные растения (23 и N + 24) вышли в трубку[1] то озимый ячмень на непрерывном свету показал сплошное

[1] Вегетация озимой пшеницы „украинки“ в общем проходила неблагоприятно.

трубкование, причем заложенные стебли имели необычно большой диаметр. Своеобразную реакцию проявили растения рапса (24 и N + 24), где прямо из розетки показались соцветия с бутонами на оставшемся укороченном стебле. Верхние узкопластинчатые цельнокрайные листья розетки резко отличались от нижних обычных изрезанных листьев и имели типичный вид листьев самых верхних ярусов стебля.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что действие светового фактора оказывается определяющим полный яровизационный процесс озимых растений на фоне сравнительно высокой температуры и оптимальной влажности и дает возможность вскрыть динамику этого процесса.

Лаборатория
биохимии и физиологии растений
Академии Наук.

PLANT PHYSIOLOGY

YAROVIZATION OF PLANTS BY THE ACTION OF LIGHT

BY M. ČAJLAHJAN

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy, the 23. IX. 1933*)

The yarovization of plants, i. e. the conversion of a winter plant into a spring plant, is based on the action of low temperatures (2—5° C) upon the germinating seeds or upon the plants in the stage of the development of side shoots (branching). The seeds subjected to such a treatment, i. e. the yarovized seeds, differ from the ordinary, unyarovized ones in that, lighte regimen, temperature, moisture, and other factors being the same, they develop into ordinary spring plants, i. e. send forth stalks, form ears, and yield mature seeds, within one vegetative period. Thus, of all the important external factors of the development of the plant, the rôle of a determinant factor is assigned to temperature.

The striking action of photoperiods, or of the day length, upon the relation between the vegetative and the reproductive growth of plants suggested the possibility of utilizing the action of light upon plants for their yarovization. The yaravization of plants by low temperatures is nothing but an experimental imitation of temperature conditions under which winter plants develop in nature.

Such an influence upon winter plants as would induce their reproductive development could be expected of photoperiodic conditions characteristic of the period of development of winter plants, i. e. short days in the early stage (branching included) and a subsequent lengthening of the day, corresponding to the spring day of natural conditions.

On the other hand, the favourable effect of the lengthening of the day by means of an additional artificial light upon the development of winter and spring cereals gave ground to expect that the yarovization of plants by the action of continuous light would give good results.

Experimental checking of the above statements was performed during the summer perios of 1932—1933 in the greenhouses of the VIR physiological laboratory at Dietskoye Selo (1932) and those of the Institute of Textile Crops in Leningrad (1933). The following winter plants were exper-

imented upon: wheat „Ukrainka“ (*v. erythrospermum*), barley 02495 (*v. pallidum*), rye „Viatka“, ukranian vetch A—101, and rape No 155.[1]

The dry seeds were planted out in Mitscherlich vessels on the 2nd of June and left in the greenhouse until sprouts began to appear.

After sprouts had appeared, a part of the plants of each type was exposed to continuous light, i. e. the ordinary daylight plus the electric light produced by incandescent lamps of 200 candle-powers 1 meter distant (during 24 hours), a part was exposed to normal light (N), and a part was exposed to artificial light for 10 hours a day. The plants of the third variant were placed in a special dark house whose hinged roof and three sides were opened for ten hours a day and tightly closed for the rest of the time. Special openings provided a good ventilation for the plants in the darkness. After the lapse of 40 days, already in the stage of the development of side shoots, a part of the plants subjected to the action of the ten-hour day was exposed to normal light, while another part was exposed to continuous light. A part of the plants exposed to normal light was transferred into continuous light.

Thus, we had the following variants for each crop experimented upon: 24 h., N + 24 h., 10 h. + 24 h., 10 h., + N, and 10 h. The plants were left exposed to weather from June 10 till August 20; the rest of the time, in order to avoid the influence of low temperatures, the experiments were performed in the greenhouse, where the temperature did not drop below 15° C. Identical moisture was maintained throughout the experiment by a uniform watering of the vessels.

In the first stages of their development, the plants showed an increased tendency to put forth side shoots, which is typical of winter plants sown in spring. The general structure of the plant, however, was markedly affected by the light regimen to which the plants had been subjected. One could observe all the transitional types of branching from a flattened, low type of branching (in the case of cereals subjected to the action of the 10 hour day) to a tall, compact habit in the case of plants of the 24 hour day. These types varied in strict proportion to the daily number of hours during which the plants were exposed to light. The photograph shows the variants of winter rye „Viatka“ as they were on the 16th of August, when the plants of the 24 hour variant had begun to put forth stalks. The photograph shows the whole gamut of gradations from the habit of winter plants to that of spring plants.

The same dynamics of yarovization, i. e. of the conversion of a winter plant into a spring plant, were observed when samples of barley, wheat, and vetch, were subjected to different light regimens. An anatomical examination of the cones of growth showed that a greater degree of differentiation of the embryo ears in the case of rye, wheat, and barley, corresponded to a greater approximation of the type of branching to the habit of spring plants, and vice versa. In other words, the differentiation of the embryo ear correlates with the form of branching.

The subsequent development of stalks, which was earliest in the case of winter rye, showed still wore clearly the comparative readiness of the plants to the processes of fruit formation. Of the samples of winter rye, those exposed to continuous light (24) were the first to shoot out stalks. They were followed by the samples exposed to normal light and then to continuous light (N + 24), and by those exposed to light for ten hours

[1] Further on we give the results of the fuller experiments of the year 1933.

plus continuous light (10+24). The rest of the plants continued to develop side shoots. All the winter plants which were experimented upon, in spite of their belonging to different botanic families (*Gramineae*, *Cruciferae*, *Leguminosa*) responded to the treatment with light much in the same way, although the degree of their sensitivity to light was far from being the same. The table shows the yarovization time of different variants, i. e. the time when cereals begin to shoot out stalks, vetch begins to flower, and rape begins to bud.

The number of days from the sowing time up to the beginnig of the stage of stalk shooting (in the case of cerals), flowering (in the case of vetch), and budding (in the of rape)

Plant	24	N+24	10+24	N	10+N	10	Note
Winter rye „Viatka“ .	64	72	86	—	—	—	
» vetch	55	68	—	—	—	—	
» rape	90	90	—	—	—	—	
» wheat „Ukrainka“	90	105	—	—	—	—	Individual plants
» barley 02495 . .	100	—	—	—	—	—	

The table shows the degree of the sensitivity of the plants to the action of light, i. e. the fact of being a winter plant in a greater or smaller degree in relation to light. It is natural to suppose that the degree of this sensitivity of plants belonging to the same genus (for instance of different varieties of rye or wheat) varies over a wide range, and that a different selection of the representatives of the same groups (genera) of plants might give a somewhat different gradation of plants according to their sensitivity to light.

By the middle of September, the samples of winter rye had strong stalks with large flowering ears (variants 24 and N+24). These stalks were up to two meters high.

The samples of winter vetch (24 and N+24) developed to a great size, their length being $1^1/_2$—$2^1/_2$ meters. They flowered plentifully and bore fruit. Only individual plants of wheat (24 and N+24) developed stalks,[1] while winter barley exposed to continuous light showed complete development of stalks, the diameter of the latter being unusually great. The samples of rape (24 and N+24) responded to the action of light in a peculiar way. The inflorescences with the buds on the remaining shortened stalk appeared directly from the rosette. The upper narrowly lamellate entire leaves of the rosette differed markedly from the lower ordinary incised leaves and had the typical appearance of the leaves of the uppermost part of the stalk.

The foregoing experimental data show that the action of light appears to be the determinant factor of the complete process of the yarovization of winter plants with a comparatively high temperature and an optimum moisture, and that it gives the possibility to elucidate the dynamics of this process.

Laboratory of Biochemistry and Plant Physiology
of the Academy of Sciences

---

[1] The vegetation of winter wheat Ukrainka gave unfavourable results on the whole.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ГЕНЕТИКА

Н. Н. МЕДВЕДЕВ

ПОЛУЧЕНИЕ МУТАЦИЙ У *DROSOPHILA MELANOGASTER* ПОД ВЛИЯНИЕМ КОМБИНИРОВАННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ Х-ЛУЧЕЙ И СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

(*Представлено академиком ВУАН А. А. Сапегиным, 17 X 1933*)

Открытие Мёллером явления трансмутации генов под влиянием Х-лучей дало в руки биологов чрезвычайно плодотворный метод для разрешения очень многих проблем генетики и общей биологии. С помощью этого нового метода развитие генетики продвигается вперед настолько быстро, что даже в самых общих чертах трудно предугадать сейчас те открытия, которые несомненно принесут нам ближайшие годы работы в этой области.

Печатаемое здесь сообщение представляет краткий конспект работы, выполненной на тему о влияния на зародышевые клетки комбинированного воздействия Х-лучей и солей тяжелых металлов в предположении увеличить эффективность действия Х-лучей и выяснить наличие возможной специфичности подобного комбинированного воздействия в смысле получения новых наследственных свойств у организмов.

Применение в описываемых здесь опытах солей тяжелых металлов имеет следующие логические основания.

Х-лучи, как известно, при прохождении их через среду абсорбируются этой последней, причем величина абсорпции приблизительно пропорциональна четвертой степени атомного веса абсорбирующего элемента. Следовательно, a priori можно предположить, что наличия ничтожного количества соответствующей соли внутри клетки, введенной в нее тем или иным способом, достаточно для того, чтобы увеличить абсорпцию Х-лучей и получить количество мутаций бо́льшее, нежели в том случае, когда Х-лучевой обработке подвергается ткань, не содержащая той же самой соли (Stadler, 1928).

С этой целью были проведены на дрозофиле две серии опытов и было исследовано 3500 культур F_2. Исходный материал — самцы дрозофила, потомство которых анализировалось на возникновение наследственных изменений — разнился по способу обработки следующим образом: для первой серии опытов, которую в дальнейшем мы будем называть солевой, мухи воспитывались на среде, к которой прибавлялся 1% $Pb(CH_3COO)_2$. Сразу по вылуплении такие мухи (самцы) рентгензировались и поступали в скрещивание для дальнейшего анализа.

Исходные самцы для второй серии опытов, называемой в дальнейшем контрольной, воспитывались на нормальной питательной среде и далее подвергались той же процедуре воздействия Х-лучами с последующим анализом полученного от них потомства. В шестом опыте вместо нормальных были взяты самцы из линии абрикосовых (apricot 1, 1.5).

Доза X-лучей строго контролировалась во всех опытах при помощи дозиметра (мекапион Strauss'a) и равнялась 3240 *r*.

Методом учета вновь появившихся наследственных изменений служил нам обычный ClB — метод на присутствие летальных мутаций в X-хромозоме. Попутно регистрировались также рецессивные видимые мутации в половой хромозоме и доминантные — в аутозомах.

Необходимо, однако, отметить, что видимые мутации вылавливались среди культур второго поколения просто наглаз, без детального просмотра мух под бинокуляром. Поэтому надо полагать, что часть видимых мутаций типа щетинковых, затрагивающих жилкование крыла и т. п., вероятно ускользнула от учета.

Полученные результаты. Суммарные данные для всех шести опытов, приведенные на помещенной здесь таблице, показывают, что процент мутаций в солевой серии культур в пяти опытах из шести больше, нежели в соответствующих им опытах контрольной серии. Повышение количества мутаций в контрольной серии по сравнению с солевой наблюдалось лишь только в третьем опыте. Однако, это уклонение несомненно является случайным и должно быть отнесено за счет незначительного числа культур в этом опыте (см. таблицу).

Из этой же таблицы видно, что на 1617 исследованных культур F_2 солевой серии было получено в общей сложности 119 мутаций, что составляет 7.359%. Среди же 1729 культур F_2 контрольной серии были зарегистрированы 93 мутации или 5.378%. Разница между рассматриваемыми сериями оказалось равной $1.981 \pm 0.586\%$, т. е. статистически является высоко вероятной. (Вероятная ошибка вычислена по формуле $m_{\text{diff}} = \pm 0.6745 \sqrt{\frac{a+b}{n_1 \cdot n_2}}$). Если же за единицу сравнения принять процент мутаций в контрольной серии, то в солевой он повысился на 36.8%.

Далее обращает на себя внимание относительно низкий общий процент появления мутаций в описываемых опытах по сравнению с данными Мёллера при той же дозировке. Этот автор при дозе t_4 получил 15% мутаций в X-хромозоме; в наших опытах, как было указано выше, процент мутаций равен всего лишь 5.378. Причина этого явления, по всей вероятности, кроется в относительно низкой мутабильности той расы мух, с которой мы имели дело, или обязана менее точной дозировке предыдущих опытов.

В-третьих, заслуживает внимания сравнение полученных в обеих сериях хороших видимых мутаций. Из приведенной здесь таблицы (графа *S*) видно, что в солевой серии среди 1617 культур F_2 было получено в общей сложности 19 видимых мутаций или 1.17%, тогда как в 1729 контрольных культурах (графа *C*) их было только 8 или 0.46%, т. е. в 2.5 раза меньше, чем в солевой серии.

Заметим при этом, что количество видимых мутаций особенно возросло в опыте VI, в котором, как указывалось выше, воздействию подвергались самцы apricot. Сопоставление соответствующих данных таблицы показывает, что количество видимых мутаций в потомстве самцов apricot солевой серии равно 1.48%; в потомстве же диких самцов процент видимых мутаций падает до 0.86. С другой стороны, на 856 культур контрольной серии в потомстве самцов apricot было зарегистрировано 0.93% видимых мутаций, в то время как среди 873 культур, выведенных от нормальных самцов, видимых мутаций не наблюдалось вовсе.

Два вывода напрашиваются из сопоставления этих данных: во-первых, наличие в тканях мухи уксусно-кислой соли свинца каким-то образом

СУММИРОВАННЫЕ ДАННЫЕ ОПЫТОВ ПО ПОЛУЧЕНИЮ МУТАЦИЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ КОМБИНИРОВАННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ Х-ЛУЧЕЙ И СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

SUMMARIZED DATA OF EXPERIMENTS ON THE PRODUCTION OF MUTATIONS BY THE ACTION OF X-RAYS AND SALTS OF HEAVY METALS

Обработка Treatment	Линия Stock	Номера опытов No No of exper.	Число культур Number of cultures		Мутаций Mutations				%	
			поставленных started	развившихся hatched	Летальн. Lethal	Полулет. S.-lethal	Видимых Visible	Итого Total		
1% $Pb(CH_3COO)_2$ + X-лучи	дикие	I	57	28	2	—	—	2	7.14	
+ X-rays	wild									
(3240 r)	„	II	240	223	8	1	2	11	4.93	
	„	III	73	24	1	1	—	2	8.33	S
	„	IV	121	109	8	1	3	12	11.01	
	„	V	563	426	20	1	2	23	5.40	
	абрикосовые apricot	VI	824	807	54	3	12	69	8.55	
	Всего Total		1878	1617	93	7	19	119	7.359	
Только X-лучи	дикие	I	139	113	6	—	—	6	5.31	
X-rays only	wild									
(3240 r)	„	II	248	217	6	2	—	8	3.68	
	„	III	94	51	2	3	—	5	9.80	C
	„	IV	239	225	9	—	—	9	4.00	
	„	V	329	267	6	—	—	6	2.24	
	абрикосовые apricot	VI	872	856	33	13	8	59	6.89	
	Всего Total		1916	1729	67	18	8	93	5.378	
Инъекция $Pb(CH_3COO)_2$ Выводок I	абрикосовые		143	138	14	1	3+1 ?	18	13.04	J
Injection of „ Brood I	apricot	I/VI								
+ X-лучи Выводок II			16	16	1	—	3	4	25.0	
+ X-rays Brood II										
(3240 r)										
	Всего Total		159	154	15	1	6+1 ?	22	14.285	
	Итого Grand total		2037	1771	108	8	25+1 ?	141	7.961	S + J

стимулирует появление видимых мутаций; во-вторых, генотип абрикосовых мух является более лабильным и дает бо́льшее количество видимых мутаций по сравнению с нормальными дикими. Имеется возможность возражения в отношении первого из этих выводов в связи с недоказанностью наличия $Pb(CH_3COO)_2$ в тканях мухи и, в частности, в половой железе.

Этот вопрос до производства качественного и микрохимического анализов мы оставляем открытым. В пользу же второго из высказанных выводов значительным подкреплением являются следующие наблюденные нами факты: среди 1683 культур, происходящих от диких самцов, мы ни разу не наблюдали мутаций в локусе белоглазости (white); напротив, среди 1817 исследованных X-хромозом с геном apricot (см. ниже) мутации этого последнего локуса наблюдались 8 раз; из них белоглазые мухи (white) появились три раза, слоновая кость (ivory) — три раза, один несомненный случай возвратной мутации гена apricot к дикому состоянию и, наконец, один случай комплексной мутации, заключавшейся в одновременном посветлении глаз (white) и резком изменении структуры фасеток.

Таким образом, нам удалось наблюдать по крайней мере три типа изменений гена абрикосовых глаз:

$$+ \overset{+}{w}{}^{a} \leftarrow w^{a} \rightarrow w^{i}$$
$$\downarrow$$
$$w$$

Наконец, полученные данные не лишены интереса с точки зрения понимания роли внешних факторов в эволюционном процессе. Как известно, с открытием Мёллера возник вопрос о роли почвенной и космической радиации в природных условиях, о возможности объяснения с ее помощью всего мутационного процесса, спонтанно протекающего в природе. Некоторые авторы отнеслись к этому предположению Мёллера весьма сочувственно, а Бэбкок и Коллинс (Babcock and Collins, 1929) представили даже экспериментальное подтверждение этой возможности. Однако, позднее Мёллер (Muller, 1930) и Тимофеев-Рессовский (Timofeeff-Ressowsky, 1931) показали, что естественная радиация является слишком слабым агентом для того, чтобы с ее помощью можно было объяснить весь мутационный процесс в природных условиях.

Подобного рода попытки оценить значение в природе того или иного агента, действующего изолированно, будут заранее обречены на неудачу. Ни один фактор в природе не действует изолированно, и их кумулирующий эффект на организм, вероятно, не является простой суммой отдельных слагаемых, действующих дифференциально в каждом отдельном случае. Полученные нами данные показывают, что эффективность X-лучей значительно увеличивается в присутствии свинца, самого по себе инертного в отношении вызова мутаций (Mann, 1923; Muller, 1928).

В попытке более надежно обосновать полученные нами данные мы использовали инъекцию, как метод введения уксусно-кислого свинца в ткани мухи, а затем рентгенизировали и исследовали их потомство вышеописанным образом. Результат получился совершенно неожиданный (см. графу j табл.): на 154 исследованных культуры мы получили 15 летальных мутаций, 1 полулетательную и 6 видимых.

Другими словами, только одна X-хромозома мутировала в 14.285% случаев, т. е. в 2.5 раза чаще, чем в контроле. Проверке этого и других наблюдений будет посвящено отдельное исследование.

Лаборатория генетики
Академии Наук.

THE PRODUCTION OF MUTATIONS IN *DROSOPHILA MELANOGASTER* BY THE COMBINED INFLUENCE OF X-RAYS AND SALTS OF HEAVY METALS

BY N. MEDVEDEV

(*Communicated by A. Sapegin, Member of the Academy of Scince of the Ukraine, 17. X. 1933*)

Muller's discovery of the transmutation phenomenon of the genes under the influence of X-rays has given biologists a method of extraordinary fecundity for solving numerous problems of genetics and general biology. With the help of this new method the development of genetics has been so rapidly proceeding that it is at present difficult to foresee, even in a general outline, the discoveries that are surely to be obtained in this domain during the next few years.

The report published below is a short summary of a work on the combined influence of X-rays and salts of heavy metals upon the germ cells in the attempt to increase the effect of X-rays and to ascertain the possible specific nature of such a combined influence on the germ cells.

The application of salts of heavy metals in these experiments was based upon the following considerations. It is a well known fact that X-rays are absorbed by the medium they are penetrating, the value of the absorption being roughly in proportion to the fourth power of the atomic weight of the absorbing element. It is therefore possible to suppose a priori that the presence of a small amount of some suitable salt introduced into the cell in some way or other may prove sufficient for increasing the absorption of the X-rays and for producing mutations in greater abundance (see Stadler, 1928).

With this purpose in mind there have been carried out two series of experiments on *Drosophila melanogaster* and 3500 F_2 cultures have been investigated.

The initial material — Drosophila males, the progeny of which had been tested as to occurrence of the mutations — differed in treatment as follows.

In the series I of each of the six experiments, which we shall further term „the salt series", the flies were reared in a medium to which 1% $Pb(CH_3COO)_2$ had been added. After hatching the males were X-rayed and were then crossed to ClB females for further analysis.

The initial males for series II of each of the six experiments, to be termed „the control series", were reared on a normal nutritive medium, then subjected to X-ray treatment and the same procedure of analysis.

In the sixth experiment apricot males (I, 1.5) were used instead of the wild type ones in the first five experiments.

The X-ray dose was minutely controlled in every experiment by means of a dosimeter (Strauss' mekapion) and equalled 3240 r.

The method adopted for registering the arising mutations was the usual ClB — method for lethal mutations in the X-chromosome. Visible mutations in the sexchromosome and dominant ones in the autosomes were also looked for.

It should be, however, mentioned that the visible mutations were picked out of the F_2 cultures simply at sight without any detailed examina-

tion of the flies with a binocular. It might be supposed, therefore, that a part of the visible mutations (of the type of those affecting the bristles and wing venation) had escaped registration.

The results obtained. The summarized data for all the six experiments (see table) show that in the salt series in five experiments out of the six the mutation percentage has proved higher than in the corresponding experiments of the control series. An increase of the number of mutations in the latter in comparison to the salt series has been observed only in experiment III. This deviation is doubtless an accidental one and should be ascribed to the small number of cultures in this experiment (see table).

The summarized data in the table show that 119 mutations have been obtained in 1617 F_2 cultures of the salt series investigated, which amounts to 7.359%; whereas in 1729 F_2 cultures of the control series there have been recorded but 93 mutations, making up 5.378%. The difference between the series in question proves equal to $1.981 \pm 0.586\%$, i. e. are statistically highly probable. (The probable error has been computed after the formula: $m_{diff} = \pm 0.6745 \sqrt{\frac{a+b}{n_1 \cdot n_2}}$).

Further attention should be paid to the low percentage of mutation occurrence in the experiments, as compared with Muller's data (Muller, 1927).

With the t_4 dose the latter had about 15% mutations in the X-chromosome, whereas in this investigation the percentage amounted, as has been mentioned, to but 5.378. The cause of this phenomenon may perhapr be ascribed to the relatively low mutability of the stock with which we have had to do, or to the inexact measurement of r units in the earlier experiments, before modern methods were available.

Thirdly, a comparison of the good, visible mutations in both series should be considered deserving of attention. From the table it may be seen in column S, that in the salt series there have been obtained 19 mutations altogether from 1617 F_2 cultures, or 1.17%; while in 1729 control cultures there occurred but 8 mutations or 0.46%, i. e. 2.5 times fewer mutations than in the salt series.

Let us mention by the way that the number of visible mutations is particularly high in experiment VI for which, as has already been mentioned, apricot flies were used.

When comparing corresponding gata from the table, it may be seen that the number of visible mutations in the progeny of the apricot males in the salt series equals 1.48%; whereas in the first five experiments, i. e. in the wild males' progeny, the corresponding percentage amounts to but 0.86%. On the other hand, in 856 cultures of the control series there have been registered 0.93% visible mutation in the progeny of apricot males, while there have not been observed any visible mutations at all in 873 cultures from normal irradiated males.

When comparing these data two conclusions suggest themselves: firstly, the presence of lead acetate in the tissue of the fly in some way or other stimulates the occurrence of visible mutations; secondly, the genotype of apricot flies is much the more mutable and gives a greater number of visible mutations in comparison with the normal wild one. As to the former conclusion it may possibly be called in question on the plea of the presence of $Pb(CH_3COO)_2$ in the fly tissue, and in its gonads in particular, not having been proved. This question will be left open until adequate qualitative and microchemical analysis have been made.

As to the second conclusion mentioned the following facts may be considered a weighty corroboration in its favour: among 1683 F_2 cultures reared from wild males we have never observed any mutations in the white locus. On the contrary in 1817 X-chromosomes with the apricot gene investigated (see below) there have been observed 8 instances of mutations probably of this locus; among them 3 were white; 3 ivory; I indubitable instance of a reverse mutation of the apricot gene to the wild condition, and finally an instance of a complex mutation consisting at the same time both of a change of eye colour to white and of a distinct modification of the structure of the facets. Thus, we have succeeded in observing at least three types of mutations of the apricot eye colour.

$$+ \leftarrow w^a \leftarrow w^a \rightarrow w^i$$
$$\downarrow$$
$$w$$

Finally, the data obtained are not lacking in interest from the standpoint of the part played by external factors in the evolution process. It is a well known fact that since Muller's discovery the question has arisen as to the rôle of high energy radiation under natural conditions and as to the possibility of interpreting with its assistance the whole of the mutation process spontaneously taking place in nature.

Some authors met this question of Muller with affirmation, and Babcock and Collins (1929) even presented an experimental corroboration of its.

Later on, however, Muller (1930) and Timoffeev-Ressovsky (1931) proved that radiation in nature was a factor too feeble possibly to interpret the whole of the mutation process under natural conditions. It should therefore, be permissible to mention that attempts of this kind to prove the importance of any factor isolated in its activity will always be doomed to failure. There is no single factor in nature that acts separately and the cummulative effect of such agents upon the organism is not, in all probability, a mere result of summed up items, acting differentially in every single instance. The data obtained bear a definite relation to this question. They prove that when lead, a most inert substance in causing mutations (Mann 1932; Muller,, 1928), is present, the effectivenes of X-rays is considerably increased.

In an attempt to substantiate these data in a more reliable way, we availed ourselves of injecting as a method of introducing the lead acetate into the fly, and then X-rayed and investigated the progeny in the way described above. The result proved to be quite unexpected (see column j of the table). Among 154 cultures investigated we obtained 15 lethal mutations, a semi-lethal one, and 6 (+ one has not yet been tested) visible ones.

In other words the X-chromosome alone mutated up to 14, 285%, i. e. 25 times as often as in the control. Our next investigation will be devoted to a further testing, of this and other observations.

Laboratory of Genetics
of the Academy of Sciences.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ГЕОЛОГИЯ

Б. П. АСАТКИН

ВЫХОД ДОКЕМБРИЙСКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОД И ДИСЛОЦИРОВАННОГО ПАЛЕОЗОЯ В ЮЖНОЙ ЧАСТИ ЛЕНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

(*Представлено академиком А. А. Борисяком, 13 XI 1933*)

В 1931 г. при производстве десятиверстной геологической съемки в югозападной части 26 листа Европейской части СССР мною были констатированы выходы на поверхность сильно дислоцированных кембро-силурийских отложений в области распространения красноцветной песчаниковой толши среднего девона — в 25 км к ЮВ от г. Гдова, в окрестностях д. Мишиной Горы. В 1932 г. при оконтуривании южной границы Гдовского месторождения горючих сланцев на обнаруженных выходах силура была задана буровая скважина. Последняя, вместо ожидаемого на некоторой глубине (под „ледниковой глыбой") нормального разреза среднего девона, до глубины 201.75 м (до абс. выс.— 117.65 м) прошла в толще сильно дислоцированного (наклоненного под $\angle$ 75°) нижнего силура, не встретив даже следов среднего девона или четвертичных отложений, но зато пересекши троекратно повторившиеся свиты нижнего силура от оболового песчаника до эхиносферитового известняка. На основании полученных данных в 1933 г. в районе д. Мишиной Горы мною была произведена детальная геологическая съемка. Площадь последней (15 км^2) не покрывает полностью даже область доступных для наблюдения с поверхности тектонических нарушений кембро-силура (и девона), но тем не менее с полной убедительностью вскрывает основные черты действительной тектоники изученного района.

Основным ее элементом является антиклинальная складка широтного простирания, в размытом ядре которой обнаружены выходы на поверхность (под толщей четвертичных отложений в 1—1.5 м мощностью) серых гранито-гнейсов, прорванных небольшой жилой пегматоидного гранита, и нижнекембрийских песчаников и глин, а на крыльях вскрыт полный разрез нижнесилурийской толщи до ликгольмских и боркгольмских слоев включительно, полный разрез среднедевонских отложений, а также — в юговосточной части антиклинали — разрез нижних горизонтов верхнего девона. По простиранию оси (с З на В) описываемая антиклиналь прослежена на 4 км, а в ширину (с С на Ю) — на 2 км. Центральная ее часть отличается большой сложностью — очень крутыми углами падения и даже перевернутыми свитами, — а на некотором (неодинаковом) расстоянии от ядра западное, восточное и южное ее крылья принимают падение, равное 35°.

Выходы на поверхность гранито-гнейсов прослежены на небольшой полосе, вытянутой почти в широтном направлении: в длину (с З на В) —

приблизительно, на 200 м, в ширину (с С на Ю) — от 10 до 30 м. Нормального контакта гранито-гнейсов с налегающим кембро-силуром в настоящее время с полной убедительностью не вскрыто. С севера и запада они контактируют с кембро-силурийскими отложениями по отчетливо выраженным поверхностям надвигов, отмеченным присутствием ясной брекчии трения.

Крайне важным и интересным представляется характер выветривания поверхности кристаллических пород: пегматитовая жила под мореной на глубину, во всяком случае, свыше 1.5 м покрыта белой каолиновой массой, среди которой отдельными участками сохраняются плотные, слабо выветрелые разности пегматита, а гнейсы, благодаря тем же процессам химического выветривания, местами на глубину свыше 3 м превращены в мягкую, легко поддающуюся обработке лопатой, каолинизированную массу, сохраняющую, однако, свойственную гнейсам текстуру. Непосредственным сравнением на месте указанного характера выветривания гранито-гнейсов с выветрелыми валунами гранита, включенного в толщу морены, покрывающей коренные породы — гнейсы (в одних и тех же шурфах) легко можно убедиться в совершенно различном характере обоих типов выветривания, указывающих здесь на древнее, несомненно доледниковое выветривание поверхности кристаллических пород, ничего общего не имеющее с выветриванием четвертичных валунов.

В деталях строение описываемой антиклинали отличается очень большой сложностью, позволяющей говорить о ней, как о состоящей из нескольких складок II порядка, усложенных затем последующими дислокациями. Последние проявились совершенно отчетливо в ряде сбросов и надвигов, секущих главный антиклинал почти строго параллельно направлению его длинной оси, т. е. проходящих почти в широтном направлении. Такого рода сбросов и надвигов с несомненностью констатировано около 10. Кроме того констатировано несколько сбросов, перпендикулярных оси главной антиклинали.

В пользу безусловно тектонического (не ледникового) характера описанных дислокаций говорит ряд фактов и соображений, частью уже отмеченных выше. В деталях эти данные будут приведены позднее, вместе с геологической картой района.

Амплитуда вертикального поднятия, создавшего описываемую антиклиналь, в результате которого докембрийские гранито-гнейсы выведены на дневную поверхность, определяется, приблизительно, в 500—600 м.

Менее определенно в настоящее время можно говорить о тектонических соотношениях нижнего силура с налегающим на него в ряде пунктов средним девоном, решая вопрос о времени проявления дислокаций кембро-силура. Непосредственно в одном обнажении наблюдать соотношения в залегании кембро-силура и девона не удалось ни в одном случае. В нескольких местах с несомненностью констатирован горизонтально залегающий средний девон, но в одном пункте также с несомненностью констатированы доломитовые мергели среднего девона, залегающие под $\angle 35^\circ$. Бо́льшая вероятность наличия именно последнего случая подтверждается тем, что констатированный в восточной части изученного района верхний девон также залегает дислоцированно, падая к ЮВ под $\angle 35^\circ$. Наиболее вероятной в настоящее время мне представляется двукратная дислокация обнаруженных палеозойских (и докембрийских) отложений: первая — основная — в последевонское время, вызвавшая образование основных элементов тектоники — антиклинального поднятия широтного направления, — и вторая — более

поздняя — сказавшаяся главным образом в дислокациях дизъюнктивного характера, также преимущественно широтного направления. О более молодом возрасте последних нарушений (относительно антиклинального поднятия) говорит ряд фактов и соображений. Наиболее доказательно из них то, что обнаруженная в контакте с гранито-гнейсами брекчия трения (в плоскости надвига) залегает уже на глубоко выветрелой (каолинизированной) поверхности последних.

Совершенно очевидно, что выведенные на дневную поверхность в результате тектонических движений кембро-силурийские, девонские, а также докембрийские породы были подвергнуты чрезвычайно интенсивному механическому воздействию наступавшего ледника в четвертичное время. Следы этого воздействия хорошо заметны, во-первых, в виде ясно видимых во многих местах на поверхности дислоцированного кембро-силура ледниковых штрихов (большинство имеет направление СЗ 345°) и ледниковой полировки, в присутствии в составе валунных отложений и морены галек и целых глыб нижнесилурийских известняков и особенно девонских мергелей, а во-вторых,— в наличии поверхностной ледниковой тектоники в кембро-силуре и девоне, которую приходится исключать при расшифровке действительных тектонических соотношений. Несомненно, что к моменту наступания ледникового покрова описанное антиклинальное поднятие кембро-силура и девона уже существовало, и оно (как механическое препятствие) явилось причиной образования в описанном районе мощных моренных отложений (до 30 м) и конечноморенных гряд.

Значение изложенных фактов и вытекающих из них выводов — огромно, и нет необходимости это доказывать. Глубоко принципиальное значение факта проявления настоящей глубокой складчатости в области Русской платформы и притом складчатости молодой (во всяком случае, последевонской при возможном наличии и более древних — додевонских движений) ясно само собой.

Что касается площади распространения описанных дислокаций за пределы небольшого, детально изученного, района, то в настоящее время можно высказать предположение о возможном продолжении дислокаций указанного направления и характера в восточном направлении от района д. Мишиной Горы.

В этом направлении, в 85 км, у ст. Серебрянки известны выходы на поверхность (также среди площади распространения среднедевонских красных песчаников) сильно дислоцированных нижнесилурийских отложений с преобладающим также почти широтным их простиранием.

Кроме того, в 30 км к ЮЗ от д. Мишиной Горы, у д. Дуброшкиной, в аналогичных соотношениях с распространением девонских отложений, констатировано наличие большого скопления крупных глыб известняков везенбергского яруса нижнего силура. Если к этим данным присоединить

отмеченные произведенной в 1910 и 1911 гг. магнитной съемкой б. СПбургской губ.[1] — магнитные возмущения в этой части Ленинградской области, то станет вполне возможным ожидать встретить к В (или ЮВ) от района д. Мишиной Горы продолжение (под толщей девона благодаря временному погружению оси) полосы дислоцированных нижнепалеозойских (и, возможно, докембрийских) тектонически приподнятых толщ. Эти соображения должны подтвердить организованные в настоящее время СЗГРТ геофизические геолого-разведочные работы на указанной полосе.

Затем в план дальнейших работ для выяснения действительной тектонической структуры Ленинградской области должен быть поставлен вопрос о пересмотре взгляда на природу многочисленных фактов дислокаций различных палеозойских толщ, которые иногда, быть может, без достаточных оснований, рассматривались как случаи ледниковых псевдодислокаций.

Северо-западный Геологоразведочный трест.
Ленинград.

GEOLOGY

AN OUTCROP OF THE PRE-CAMBRIAN CRYSTALLINE ROCKS AND OF THE DISLOCATED PALAEOZOIC STRATA IN THE SOUTHERN PART OF THE LENINGRAD DISTRICT

By B. ASATKIN

(*Communicated by A. A. Borisiak, Member of the Academy, the 13. X. 1933*)

In 1931, while performing surveying operations for the ten verst geological map of the USSR, the present writer discovered an outcrop of greatly dislocated Cambro-Silurian deposits in the region of the occurence of the middle Devonian red sandstones — 25 km to the SE of Gdov, in the neighbourhood of the village Mishina Gora (the southwestern part of the 26th sheet of the map). In 1932, while contouring the southern boundary of the Gdov deposits of the combustible shale, a boring was made in the discovered outcrops of the Silurian deposits. The boring, instead of a normal section of the middle Devonian, expected at a certain depth (under the „glacial mass"), down to the depth of 201.75 m (absolute height 117 65 m) passed through greatly dislocated (inclined at an angle of 75°) lower Silurian deposits, without having met any traces of the middle Devonian or quarternary deposits, but having cut the three times repeated series of the lower Silurian from the Obolus sandstone to the Echinospherites-limestone. On the basis of the obtained data, in 1933 a detailed geological survey was carried out by the present writer in the vicinity of the village Mishina Gora. The survey was conducted within a very small area (15 km^2) and did not entirely cover even the area of tectonic displacements of the Cambro-Silurian (and Devonian) deposits observable from the surface of the ground, but, none the less, it revealed the principal characteristics of the tectonics of this district with perfect conclusiveness.

The principal element of the tectonics of this district is an anticlinal fold of a latitudinal strike. In the eroded nucleus of this fold there were discovered outcrops (under quaternary deposits of 1—1.5 m thick) of the

[1] Магнитная съемка СПб. губернии в 1910 г. Зап. Акад. Наук, т XXX, № 11, 1912, СПб. — Магнитная съемка СПб. губ в 1911 г. Зап. Акад. Наук, III серия, т. XXXI, № 1, 1912, СПб. (см. карту на стр. 239).

grey granito-gneiss cut by a small vein of the pegmatoid granite and of the lower Cambrian sandstones and clays, and on its wings — a complete section of the lower Silurian deposits, Likholm and Borkholm layers included, a complete section of the middle Levonian deposits, and also, in the south-eastern part of the anticline — a section of the lower horizons of the upper Devonian deposits. The anticline in question was traced for 4 km in the direction of its axis (from W to E) and for 2 km in the direction of its breadth (from N to S). Its central part is characterized by a great complexity — very steep angles of dipping and even inverted series, while at a certain (not the same) distance from the nucleus the dipping of its western, eastern, and southern wings becomes 35°.

The outcrops of granito-gneisses were traced along a small strip of land stretching in an almost latitudinal, direction about 200 m in length (from W to E) and from 10 to 30 m in width (from N to S). No normal contact of the granito-gneisses with the superincumbent Cambro-Silurian deposits has us yet been established with sufficient conclusiveness. In the south and west, they contact the Cambro-Silurian deposits along well marked reverse fault surfaces characterized by the presence of distinect friction breccia.

The character of the weathering of the crystalline rock surfaces is of extreme importance and interest: the pegmatite vein under the moraine is covered to the depth of over 1.5 m with a white kaolin mass in which compact, slightly weathered pegmatite occurs in places, while the gneiss, owing to the same processes of chemical weathering, is converted in places to the depth of over 3 m into a soft caolinized mass which is easily cut with a spade, but retains the texture peculiar to gneiss. By a direct comparison of the above mentioned character of the weathering of the granito-gneiss with weathered boulders of granite included in the moraine which covers the gneiss (in the same excavation), on can easily convince oneself of the fact that the two types of weathering are entirely different from each other, which shows that the undoubtedly pre glacial weathering of the crystalline rock surfaces has nothing in common with the weathering of the quaternary boulders. In its details, the structure of the anticline in question is very complex, so that one may describe it as consisting of several folds of the second order complicated by subsequent dislocations. The latter manifested themselves quite distinctly in a number of faults and reverse faults, which cut the principal anticline in a direction almost exactly parallel to that of its long axis, i. e. which extend in an almost exactly latitudinal direction. The existence of about 10 such faults and reverse faults was established beyond doubt. Besides, several faults perpendicular to the axis of the principal anticline were discovered.

The amplitide of the vertical uplift which created the anticline in question and caused the pre-Cambrian granito-gneiss to outcrop is equal approximately to 500—600 m.

One cannot be so definite at present with regard to the tectonic relations between the lower Silurian and the middle Devonian superincumbent upon the former in a number of places. The relations between the Cambro-Silurian and the Devonian could not be directly observed in any one outcrop. In some places horizontal beds of the middle Devonian were observed, but in one place there was observed dolomite marl of the middle Devonian sloping at an angle of 35°.

The probability of the second case is corroborated by the fact that the upper Devonian found in the eastern part of the described district is also

dislocated and dips to the SE at an angle of 35°. At the present time it seems the most probable that there were two dislocations ot the discovered palaeozoic (and pre-Cambrian) deposits: the first (principal) dislocation, which occurred in post-Devonian times and caused the formation of the principal elements of the tectonics — the anticlinal uplift of a latitudinal direction, and the second (later) dislocation, which consisted chiefly in dislocations of a disjunctive character and also for the most part of a latitudinal direction. That the latter displacements are of a later period (in relation to the anticlinal uplift) is confirmed by a number of facts and considerations. The most conclusive is the fact that the friction breccia (in the reverse fault plane) found in contact with the granito-gneiss overlies the deeply weathered (coalinized) surface of the latter.

It is quite obvious that the Cambro-Silurian, Devonian, and pre-Cambrian rocks which come out to the surface of the ground in consequence of tectonic movements were subjected to an extremely powerful mechanical action of a moving glacier in the quaternary times. The traces of this action are easy to detect: in the first place — as glacial lines (the majority of these lines has a direction NW 345°) and glacial polish, clearly visible in many places on the surface of the dislocated Cambro-Silurian, in the presence of pebbles and whole masses of the lower Silurian limestones and especially of the Devonian marl in the boulder deposits and in the moraine, in the second place — in the existence of superficial glacial tectonics in the Cambro-Silurian and Devonian, which must be taken into account in deciphering the actual tectonic relations. There is no doubt that, when the glacial cover reached this place, the above described anticlinal rise of the Cambro-Silurian and Devonian had existed already and that it caused (as a mechanical obstacle) the formation in the described district of powerful moraine deposits (up to 30 m) and terminal moraine ridges.

One may at present surmise that dislocations of the descibed direction and character run on in an easterly direction from the village Mishina Gora. In this direction, 85 km to the ESE, near the station Serebrianka, there are outcrops of greatly dislocated lower Silurian deposits with a predominant almost latitudinal strike. Besides, 30 km to the SW of the village Mishina Gora, near the village Dubroshkina, in the analogous relations with the occurrence of the Devonian deposits, a great accumulation of large masses of limestones of the Wesenberg tier of the lower Silurian were observed. If me add to these data the magnetic disturbances observed in this part of the Leningrad district, it will become quite possible to expect to the east or south of the village Mishina Gora a continuation (under a layer of Devonian deposits owing to a temporary dipping of the axis) of the dislocated lower palaeozoic (and, possibly, pre-Cambrian) tectonically raised strata. The geophysical and geological surveying operations undertaken at present in this direction must corroborate these considerations.

The plan of further inverstigations for the purpose of elucidating the actual tectonic structure of the Leningrad district must include a reconsideration of the nature of many dislocations of the palaeozoic strata, which sometimes, perhaps without sufficient grounds, have been considered as cases of glacial pseudo-dislocations.

North-West Geological
and Prospecting Trust
Leningrad.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ЗООЛОГИЯ

А. С. СКОРИКОВ

К ФАУНЕ И ЗООГЕОГРАФИИ ШМЕЛЕЙ ГИМАЛАЕВ

(*Представлено академиком С. А. Зерновым, 4 XI 1933*)

Общеизвестна роль Гималаев в зоогеографии, роль барьера для Палеарктики, как ее границы. Но о всеобщности этой границы в животном царстве говорить еще преждевременно, так как многие группы еще не настолько изучены вообще или для Гималаев и прилежащих территорий, в частности, чтобы устанавливать роль этого рубежа двух „миров". В отношении шмелей фауна Гималаев за последнее время настолько изучена в систематическом отношении, что возможны попытки некоторых зоогеографических обобщений.

Из Гималаев известно в данный момент 52 вида шмелей (хорошо изученный Кавказ их имеет 42 вида). Наилучше изучены 2 района: в Западных Гималаях — Кашмир с лимитрофными территориями, а в восточных Гамалаях — Сикким с прилежащими частями Тибета. Сравнение видового состава этих двух районов говорит о большой неоднородности фауны Гималаев (см. табл. 1).

Из 35 видов известных из Западных Гималаев, и 28 — из Восточных общи только 11 видов. Из последних 4 индо-малезийца, 2 — эндемика и 5 тибетцев. Чтобы понять причину несходства фаун сравниваемых районов, проанализируем их зоогеографически. Из 24 видов, найденных пока только в Западных Гималаях, 14 условных эндемиков и 10 палеарктических видов. В Восточных Гималаях из присущих только им 17 видов оказывается палеарктов лишь 3, эндемиков — только 4, общеиндийских видов 7 и проникших с востока китайцев 3. Как ни плохо известна фауна шмелей южного Китая, все же можно было выделить происходящий оттуда элемент среди обитателей Гималаев. В гораздо худшем положении находится расшифровка происхождения в Западных Гималаях условных эндемиков. т. е. видов, распространение которых вне Гималаев пока не известно ввиду, прежде всего, полной неисследованности фауны шмелей Афганистана вообще и Гиндукуша, в частности. По обследовании, наверное, число здешних эндемиков сократится. Таким образом, обе половины Гималаев находятся под разным влиянием соприкасающихся с ними территорий, чем и нужно объяснить несходство фаун шмелей. На фауну Западных Гималаев оказывает заметное влияние, с одной стороны, Памир и к югу от него лежащие массивы, а, с другой стороны, неизвестный Афганистан. Как в узле нескольких гигантских горных систем в Западных Гималаях естественно должен получиться смешанный, а потому более разнообразный, состав компонентов. Так как подступы к Гималаям с юга вдоль всей цепи представляют Индо-Гангскую равнину, при жарком климате особенно неблагоприятную для жизни шмелей, то отсюда обогащение гималайской фауны не может быть значительно ни

Tabelle 1 Таблица 1

	Kashmir	Sikkim
Mendacib. margreiteri himalayanus Skor.	×	—
„ *varius* Skor.	×	—
„ *avinoviellus* Skor.	×	—
Sibiricob. avinori Skor.	×	—
„ *immitator* Skor.	×	—
„ *oshanini* nov.[1]	×	—
„ *flavodorsalis* nov	×	—
„ *longiceps* (Sm.)	×	—
„ *callophoenax* (Cockar).	×	—
Lapidariob. incertoides meridium. Sk.	×	—
„ *semenovianus* Skor.	×	—
„ *separandus* (Vogt).	×	—
Subterraneob. difficillimus Skor.	×	—
„ *roborорskii* (F. Mor.)	×	—
„ *melanurus subdistinctus* Rich.	×	—
Alpigenob. kashmirensis (Freise)	×	—
„ *meinertzhageni* Rich.	×	—
Bombus jakobsoni Skor.	×	—
„ *variop ctus bianchii* nov.	×	—
„ *longipes* Friese	×	—
„ *tonsus* nov.	×	—
„ *agnatus* nov.	×	—
„ *orichalceus* Frise	×	—
„ *rotundiceps* Friese	×	—
Kozlovib. rufofasciatus (Sm.)	×	×
„ *przewalskii* (F. Mor.)	×	×
Lapidariob. tangut. himalayanus n.	×	×
„ *alagesianus pamirus* Sk.	×	×
Orientalib. haemorrhoidalis (Sm.)	×	×
„ *mimeticus* Rich.	×	×
Atrocinctob. terminalis (Sm.)	×	×
Bombus tunicatus Sm.	×	×
„ *vallestris* Sm.	×	×
„ *nursei* Friese	×	×
Alpigenob. tetrachromus (Cocker.)	×	×
Mendacib. chinensis (Skor.)	—	×
Alpigenob. genalis (Freise)	—	×
Rufipedib. festivus (Sm.)	—	×
Orientalib. orientalis (Sm.)	—	×
Orientalib. funerarius (Sm.)	—	×
Subterraneob. flaviventr. ocholeus. Rich.	—	×
„ *personatus* (Sm.)	—	×
Protobombus flavescens (Sm.)	—	×
Atrocinctob. atrocinctus (Sm.)	—	×
Bombus trifasciatus Sm.	—	×
„ *flavothoracicus* Bindh.	—	×
„ *sikkimi* Friese	—	×
„ *eximius* Sm.	—	×
„ *melanaeucus* Handl	—	×
„ *simulus* Grib.	—	×
„ *molleri* (Bingh.)	—	×
Kozlovib. miniatus (Bingh.)	—	×

для Западных ни для Восточных Гималаев. Переходя к этим последним, приходится неожиданно отметить, что, несмотря на почти равновеликость видового состава фаун шмелей Памира и Тибета,[2] влияние последнего много значительнее памирского. Для влияния китайского элемента весьма благоприятна орография прилежащей к Гималаям территории, почему при дальнейшем изучении следует ожидать усиления китайского элемента.

Всего в Гималаях мы констатируем: 1) 18 палеарктов, составляющих 34. 6%, 2) эндемиков (частью условных) — 20 видов, или 38.5%, 3) общеиндийских обитателей — 11, что составляет 21.1% и 4) китайский элемент — 3 вида, дающих 5.8%. Среди палеарктов мы находим 10 тибетцев 5 памирцев и 2 сомнительных по происхождению.[3] Этими цифрами характеризуется зоогеографическая роль Гималаев в отношении Палеарктики.

Английские экспедиции последних лет в Тибет говорят, что индийского происхождения шмели весьма не глубоко проникают в Тибет.

[1] Новые виды см. в конце немецкого текста.

[2] В памирской фауне — 22 вида шмелей; в Тибете, слабее исследованном, мы знаем приблизительно столько же видов.

[3] *L. alagesianus pamirus* и *B. jakobsoni* могли проникнуть как тибетским путем, так и со стороны Памира.

Tabelle 2 Таблица 2

	Nord Pundjab	Kasamir s. str.	Baltistan + Gilgit.	W. Ladakh	O. Ladakh	Karakorum	Rupshu	Simla	Kumaun	Nepal[3]
haemorrhoidalis	+	✳[1]	—	—	—	—	—	×	(×)[2]	×
mimeticus	—	×	×	—	—	—	—	×	—	×
tunicatus	—	×	×	—	—	—	—	×	(×)	—
tetrachromus	—	×	×	—	—	—	—	—	—	—
rufofasciatus	—	(×)	—	×	—	—	×	—	×	—
kahmirensis	—	×	—	—	—	—	—	—	—	—
przewilskii	—	×	—	—	—	—	—	—	—	—
atrocinctus	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
avinoviellus	—	(✳)	—	—	—	—	—	—	—	—
varius	—	×	—	—	—	—	—	—	—	—
callophoenax	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
jakobsoni	—	×	—	—	—	—	—	—	—	—
tonsus	—	×	—	—	—	—	—	—	—	—
incertoides meridionalis	—	+	×	×	+	—	—	—	—	—
melanurus subdistinctus	—	×	—	—	—	—	—	—	—	—
hypnorum	—	—	×	—	—	—	×	—	—	—
difficillimus	—	—	×	×	×	—	—	—	—	—
longiceps	—	—	×	×	—	—	—	—	—	—
roborowskii	—	—	—	×	×	—	—	—	—	—
margreiteri himalayanus	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
flovodorsalis	—	—	—	(×)	×	—	—	—	—	—
vallestris	—	—	—	×	—	—	—	—	—	—
„ sp.	—	—	×	—	×	×	×	—	—	—
alagesianus pamirus	—	—	—	—	✳	—	×	—	—	—
variopictus bianchii	—	—	—	—	+	—	×	—	—	—
tanguticus himalayanus	—	—	—	—	×	—	×	—	—	—
agnatus	—	—	—	—	✳	—	—	—	—	—
semenovianus	—	—	—	—	×	—	—	—	—	—
separandus	—	—	—	—	—	—	×	—	—	—
avinovi	—	—	—	—	—	—	×	—	—	—
meinertzhageni	—	—	—	—	—	—	—	×	—	—
terminalis	—	—	—	—	—	—	—	×	—	—
orichalceus	—	—	—	—	—	—	—	—	×	—
rotundiceps	—	—	—	—	—	—	—	—	—	×
orientalis	—	—	—	—	—	—	—	—	—	×

Как показывает табл. 2, и палеаркты не далеко заходят вглубь Гималаев даже в их западной части. Они здесь распределяются следующим образом:

[1] Условные обозначения количеств обследованных экземпляров каждого вида нарастают в такой последовательности: ×, +, ✳, (✳).

Die symbolische Bezeichnungen der Menge der untersuchter Exemplare jeder Artsteigen im folgender Reihenfolge an: ×, +, ✳, (✳).

[2] В скобках крестом обозначены литературные данные без указания числа экземпляров.

Eingeklammerte Kreuze (×) bedeuten Literaturangaben ohne Angabe der Stuckzahl.

[3] Почти весь Непал относится к В. Гималаям.

Fast ganz Nepal gehört zum Osthimalaya.

В Западных Гималаях русские исследования являются основными, дав 50% видового состава и выяснив 30% в нем новых (12) видов. Эти же исследования показали эскизную картину проникновения в Гималаи шмелей из соседних территоррий. В этой картине неожиданно выступает роль Главного Гималайского хребта, ввиде рубежа, отделяющего группу чистых индийцев, как напр. *haemorrhoidalis, mimeticus, tunicatus, avinoviellus* и *varius*, а также, вероятно, *tonsus*. На северо-восток от этого хребта, повидимому, располагается следующий пояс с другою группою индийских видов, но уже с большею примесью северных пришельцев. Обе эти черты наиболее выражены в В. Ладаке, к которому в этом отношении тяготеет и Рупшу. Балтистан занимает промежуточное положение между группою только-что названных территорий и Кашмиром (s. str.). Чем дальше продвигаться вглубь Гималаев на восток, тем более прибавляется глубокоиндийских форм и, вероятно, будет ослабляться пришлый элемент. В Непале, относящемся уже к Восточным Гималаям, появляется типичнейший индийский представитель собственного рода *Orientalibombus orientalis*.

В заключение отметим, что фауна шмелей Гималаев в целом весьма богата по видовому составу; шмелиное население — сложного зоогеографического происхождения. Гималаи представляют естественный, зоогеографически хорошо мотивированный, рубеж на юге Палеарктики; пограничный взаимный обмен компонентами происходит в сравнительно узкой зоне, расчленяя ее на подзоны. Большое богатство видами шмелей Западных Гималаев, нужно думать, объясняется особенной сложностью их орографического сочленения.

Зоологический институт
Академии Наук

ZOOLOGIE

ZUR FAUNA UND ZOOGEOGRAPHIE DER HUMMELN DES HIMALAYA

Von A. SKORIKOV

(Vorgelegt von S. Zernov, Mitglied der Akademie, d. 24.X.1933)

Die himalayische Fauna ist während der letzten Zeit In Bezug auf die Hummeln soweit systematisch untersucht worden, dass der Versuch einiger zoogeographischer Verallgemeinerungen unternommen werden kann.

Aus dem Himalaya sind gegenwärtig 52 Hummelarten bekannt (im gut durchforschten Kaukasus zählen wir 42 Arten). Am besten sind in dieser Hinsicht zwei Gebiete erforscht: im Westhimalaya — Kaschmir mit den limitrophen Regionen, im Osthimalaya — Sikkim mit den anliegenden Teilen Tibets. Ein Vergleich des Artbestandes dieser beiden Gebiete zeugt von einer bedeutenden Ungleichartigkeit der himalayischen Fauna (vgl. Tabelle I).

Unter den 38 aus Westhimalaya und 28 aus Osthimalaya bekannten Arten zählen wir blos 11, die beiden Gebieten gemeinsam sind. Unter den letzteren sind 4 Arten indomalesisch, 2 endemisch und 5 tibetanisch. Zum Verständnis der Ursachen der Faunendifferenzen in den verglichenen Gebieten müssen wir diese Faunen zoogeographisch analysieren.

Unter den 24 Arten, die einstweilen nur aus Westhimalaya bekannt sind, finden wir 14 endemische und 10 Vortreter des paläarktischen Reiches. Was den Osthimalaya anbetrifft, so sehen wir unter den 17 Arten, welche nur ihm angehören, von Vertretern der Paläarktis blos 3 Arten, von endemischen nur 4, ferner 7 indische; die übrigen 3 sind von Osten eingedrungene chinesische Arten.

Die grosse Zahl endemischer Arten im Westhimalaya erklärt sich wohl durch unsere Unkenntnis ihrer Verbreitung in Afghanistan und im Hindukusch. Beide Hälften des Himalaya stehen unter verschiedenem Einfluss: der Westen — unter dem Einfluss des riesenhaften Knotens der Bergmassive, mit denen er zusammenhängt (der Einfluss des Pamirplateaus ist nach seinem Ausmass in allgemeinen geklärt); auf die östliche Hälfte üben Indien und das benachbarte China einen stärkeren Einfluss aus, von Norden aus auch Pamir und Tibet, wobei der Einfluss des Tibet viel bedeutender ist, als derjenige des Pamir, trotzdem die Faunen beider fast gleichgross sind.

Im allgemeinen konstatieren wir im Himalaya: 1) 18 paläarktischen Arten, was 34.6% ausmacht 3), 2) 20 bedingt endemische oder 38.5%, 3) 11 allgemein indische=21.1% und 4) 3 Vertreter des chinesischen Elementes, oder 5.8%. Von Paläarkten finden wir 10 tibetanische, 5 pamirische und 2 hinsichtlich ihrer Herkunft zweifelhafte Arten. Diese Zahlen charakterisieren die zoogeographische Rolle des Himalaya in Bezug auf die Paläarktis, womit unsere Hauptaufgabe erreicht ist.

Die Ergebnisse der englischen Tibet-Expeditionen der letzten Jahre sprechen dafür, das die Hummelarten indischer Herkunft wenig tief ins Innere des Tibet eindringen. Offenbar dringen auch Paläarkten (s. Tabelle 2), sogar im westlichen Teil des Himalaya wenig tief in dieses Gebirge ein.

Im Westhimalaya waren die russischen Forschungen grundlegend, indem sie 50% des Artbestandes und 30% (=12) neuer Arten des Gebiets ergeben haben. Diese Untersuchungen ergaben auch ein annährendes Bild des Eindringens der Hummeln aus den Nachbargebieten in den Himalaya. An anderer Stelle werden wir darüber ausführlicher sprechen.

In diesem Bild des Eindringens der Hummeln aus den Nachbarländern tritt recht unerwartet die Rolle des Hauptbergkette Himalaya's als einer Grenzscheide hervor, die eine Gruppe rein indischer Formen abteilt. Nordöstlich von dieser Bergkette liegt offenbar der nächste Gürtel mit einer anderen Gruppe indischer Arten, die schon eine stärkere Beimischung nördlicher Ankömmlinge enthält. Diese beiden Züge sind am besten im östlichen Ladak ausgeprägt, woran sich in dieser Hinsicht auch Rupshu anschliesst. Baltistan nimmt eine Zwischenstellung in Bezug auf die Gruppe der soeben genannten Länder und Kaschmir (s. str.) ein. Je weiter man dem Himalaya entlang ostwärts vordringt, desto mehr echte indische Formen kommen hinzu. In Nepal, das schon zu Osthimalaya gehört, erscheint ein höchst typischer indischer Vertreter einer eigenen Gattung — *Orientalibombus orientalis*.

Zum Schluss sei bemerkt, dass die himalayische Hummelfauna als Ganzes in artlicher Hinsicht sehr reich ist; die Hummelpopulation, hat eine zoogeographisch verwickelte Herkunft. Der Himalaya ist eine natürliche, zoogeographisch gut begründete Grenzscheide im Süden des paläarktischen Reiches; der gegenseitige Austausch an Komponenten findet innerhalb einer relativ schmalen Grenzzone statt, und teilt diese in Unterzonen. Es ist anzunehmen, dass der grössere Formenreichtum des westlichen Himalaya sich durch dessen komplizierte orographische Gliederung erklärt.

In den Tab. 1 und 2 sind nachfolgende Arten neu:

Sibiricobombus flavodorsalis, nov., ♀♀ In der Färbung *Lapidariobombus semenovianus* Skor. ähnlich. Wangen $1^1/_2$ mal länger als breit. Clypeus länglich, mässig gewölbt, seine Basis, besonders an den Seiten, mit zahlreichen sehr groben Grübchen. Ant. 2 doppelt so lang wie ant. 3; dieses ebenso lang wie ant. 4. Terg. 6 mit einer Beule von ziemlich charakteristischer Form. Stern. 6 ungekielt. — Rücken und Pleuren gelb; terg. 1—3 schwarz; terg 4—6 rötlich fuchsrot. Kopf ganz schwarz. Corbiculae mit schwarzen Härchen, die manchmal helle Enden haben. — Fluss Suru, Oberlauf des Wakh, Kashmir.

Var. *flavolimbatus* nov., ♀ Terg. 1 gelb. — Leh; Saspul.

Var. *vinctoriformis* nov., ♀. Die gelbe Farbe zweilappig auf terg. 2 übergreifend. — Pass Kardung. Kashmir.

Sibiricobombus oshanini nov., ♀, ♀, ♂. Wangen $1^1/_3$ mal länger als breit. Clypeus länglich, schwach gewölbt, an der Basis und längs der basalen Hälfte der Seiten mit zerstreuten groben Grübchen, die übrige Fläche mit zerstreuten Grübchen von zweierlei Grösse. Ant. 2 doppelt so lang wie ant. 3, dieses merklich kürzer als 4. Terg. 6 mit kaum angedeuteter eigenartiger Wölbung. Stern. 6 ungekielt. Kop.-org. demjenigen von *S. asiaticus* (F. Mor.) und *S. miniatocaudatus* (Vogt) nahestehend. — Rücken, Pleuren, terg. 1—2 und teilweise die Brust gelb. Terg. 3 und die Hälfte des terg. 4, sowie die Unterseite des Körpers schwarz. Terg. $^1/_2$ 4—6 rötlich fuchsrot.—Von *S. flavodorsalis* Skor., ausser der Färbung, hauptsächlich durch weniger lange Wangen verschieden. — Fl. Nubra, Kashmir.

Sibiricobombus tonsus nov., ♀.—Wangen etwas länger als breit. Clypeus schwach gewölbt, glatt, mit wenigen nicht tiefen Grübchen an der Basis. Mandibeln ohne Ausrandung. Ant. 2 $1^1/_2$ mal länger als ant. 3, dieses kaum kürzer als ant 4. Terg. 6 mit charakteristischer Wölbung. Stern. 6 leicht gekielt. — Rücken und Pleuren schwarz mit bräunlichem Ton; die Mitte des Pronotums mit 2 verbundenen matt bräunlichgelben Flecken, von denen sich ein Längswisch fast bis zur halben Länge des Rückens hinzieht. Terg. 1—3 schwarz, mit bräunlichem Ton, mit schwacher Beimischung (hauptsächlich an den Seiten und vorwiegend auf terg. 1) fuchsroter Haare, ebenso auf den Pleuren. Terg. 4—6 rötlich fuchsrot. Kopf schwarz behaart mit kastanienbrauner Grundbehaarung. — Sehr grosse Art. — N. Datshan (Kashmir, s. str.).

Sibiricobombus callophoenax (Cocker.), ♀ und ♂. Syn.: *B. vorticosus callophoenax* Cocker. Morphologisch *S. niveatus* (Kriechb.) sehr nahestehend; auch in der Färbung ähnlich, obwohl durch deren Anordnung gut zu unterscheiden. Kop. — org. ähnlich *S. asiaticus* (F. Mor.) und nicht *S. vorticosus* und *niveatus*. — Gulmarg; Pass Zodzhi-lja.

Alpigenobombus beresovskii nov. ♀, ♀, ♂. Wangen sehr kurz, etwa halb so lang wie breit. Kiefer 4-zähnig, der äusserste Zahn an der Basis breit, rundlich abgestumpft. Clypeus kurz, schwach gewölbt, seine ganze Oberfläche mit zerstreuten Grübchen verschiedener Grösse. Ocellen fast geradlinig angeordnet. Ant. 2 $1^1/_2$ mal länger als ant. 4.— ♀ ganz schwarz, mit schmalem greisem Collare; ein beleutender Teil des terg. 3 und die nachfolgenden rötlich fuchsrot. Haare der corbiculae kastanienbraun mit hellen Enden. — Sagittae mit deutlicher ausgeprägten Schultern und längerer squama als bei *A. mastrucatus* (Gerst.).—Se-tshuan.

Bombus agnatus, sp. n., ♀ und ♀. — Wangen etwas kürzer als breit Kiefer mit ziemlich schwacher Ausrandung. Clypeus in den Winkeln und an den Seiten mit wenigen sehr groben Grübchen. Metatarsus des 3-ten Beinpaares breit, mit säbelartigem Aussenrand. — Färbung ähnlich wie bei *semenoviellus* Skor., aber Wangen kürzer und terg. 6 ohne Beulen; ferner hat der clypeus von *L. semenoviellus* ungewöhnlich wenig Grübchen, die sogar an den Winkeln fein sind. Mittelgross. — Pass Kardung; Schlucht Stagmo. Kashmir.

Bombus variopictus, sp. n., ♀. Wangen quadratisch. Mandibeln ohne Ausrandung am Rande. Clypeus ziemlich kurz, sehr schwach konvex, glatt, mit sehr zerstreuten. feinen Grübchen; in den unteren Winkeln wenige grössere Grübchen. Ant. 2 wenigstens $1^1/_2$ mal länger als ant. 3; dieses etwas kürzer als ant. 4. Schläfen mit sehr feinen Grübchen. Terg. 6 mit kuppelförmiger Wölbung. — Rücken, mit Ausnahme der schwarzen Querbinde zwischen den Flügelwurzeln, Pleuren und terg. 1—2 schmutzigweiss. Terg. 3, ausgenommen die schwarzen Randwimpern, sowie terg. 4 fuchsrot. Terg. 5—6 schmutzigweiss. Kopf schwarz. — Ganssu; Kuku-nor.

Var. *ganjsuensis* nov. ♀. Terg. 2 zitronengelb (vielleicht nur bei frischen Stücken).

Subsp. *bianchii* nov., ♀ und ♀. Rücken, Pleuren und terg. 1—2 hellgelb, leicht verbleichend. Schwarze Bewimperung des terg. 3 schwächer — Westhimalaya: Ladak; Rupshu.

Zoologisches Institut
der Akademie der Wissenschaften.

Цена 1 руб. 50 коп.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

И. М. ВИНОГРАДОВ

О НЕКОТОРЫХ ТРИГОНОМЕТРИЧЕСКИХ СУММАХ И ИХ ПРИЛОЖЕНИЯХ

В моей предыдущей работе („Об одной тригонометрической сумме и ее приложениях в теории чисел", Доклады Ак. Наук СССР, новая серия № 5, стр. 195—204) развит новый метод позволяющий решить ряд новых вопросов теории чисел. Настоящая работа посвящена применению того же метода к ряду других вопросов. Результатами предыдущей работы и настоящей область применения метода далеко не исчерпана; в ближайших работах я дам другие замечательные приложения того же метода.

§ 1. Обозначения.

p простое >7; n делитель $p-1$; $1<n<p-1$.

$$r=e^{\frac{2\pi i}{p}};\quad \rho=e^{\frac{2\pi i}{p-1}};\quad R=e^{\frac{2\pi i}{n}}.$$

Сравнения, модуль которых не указан, относятся к модулю p.

Если x целое, не делящееся на p, то x' определяется сравнением

$$xx'\equiv 1.$$

$\varepsilon=1$, если p формы $4m+1$; $\varepsilon=i$, если p формы $4m+3$.

$\left(\frac{a}{p}\right)=0$, если a делится на p; $\rho^{kinda}=R^{kinda}=0$, если a делится на p.

τ число, модуль которого равен 1. θ число, модуль которого ≤ 1.

§ 2. Вспомогательные неравенства. Кроме лемм, указанных в предыдущей работе, которые мы здесь перечислять не будем, нам потребуются три неравенства. Первое из них доказано в предыдущей работе, второе и третье общеизвестны.

1. Если

$$(a, b)=\sum_{x=1}^{p-1} r^{ax+bx'},$$

то имеем

$$|(a, b)|<\sqrt{p^{1.5}+p},\ \text{если ни } a \text{ ни } b \text{ не делится на } p;$$
$$(0, b)=-1;\ (0, 0)=p-1.$$

2. Если s целое положительное и n общий наибольший делитель чисел s и $p-1$, то при a не делящемся на p имеем:

$$\left|\sum_{x=0}^{p-1} r^{ax^s}\right|<(n-1)\sqrt{p},\quad \text{если}\quad 1<n<p-1$$

$$\sum_{x=0}^{p-1} r^{ax^s}=0,\ \text{если } n=1.$$

3. При целом h не делящемся на $p-1$ имеем:

$$\rho^{h\operatorname{ind} s}=\frac{1}{\tau\sqrt{p}}\sum_{m=1}^{p-1}\rho^{-h\operatorname{ind} m}r^{sm}.$$

§ 3. Обобщение суммы (a, b) на случай, когда вместо ax стоит целая функция с целыми коэфициентами степени выше первой.

1. Мы рассмотрим здесь лишь случай, когда указанная целая функция есть одночлен. Именно мы рассмотрим сумму*

$$\Phi_1(a, b)=\sum_{x=1}^{p-1}r^{ax^s+bx},$$

где предполагаем, что ни a, ни b не делится на p. Умножая сумму $\Phi_1(a, b)$ на сопряженную, имеем

$$|\Phi_1(a, b)|^2=\sum_{t=1}^{p-1}\sum_{x=1}^{p-1}r^{a(t^s-1)x^s+b(t'-1)x}.$$

2. Если $t>1$, то полагаем

$$x\equiv(t'-1)z,\quad\text{так что}\quad x'\equiv(t'-1)'z'$$

и тогда результат суммирования по x будет

$$\sum_{z=1}^{p-1}r^{a(t^s-1)(t'-1)^sz^s+bz'}.$$

При $t=1$ результат суммирования по x будет $p-1$. Поэтому

$$|\Phi_1(a, b)|^2\leq\sum_{z=1}^{p-1}\left|\sum_{t=2}^{p-1}r^{a(t^s-1)(t'-1)^sz^s}\right|+p-1\leq$$

$$\leq\sqrt{(p-1)\sum_{t=2}^{p-1}\sum_{u=2}^{p-1}\sum_{s=1}^{p-1}r^{a[(t^s-1)(t'-1)^s-(u^s-1)(u'-1)^s]z^s}}+p-1.$$

3. Суммируя по z при данных t и u, имеем два случая:

A. $(t^s-1)(t'-1)^s-(u^s-1)(u'-1)^s\equiv 0$,

B. если сравнение случая A не выполняется. В первом случае суммирование по z дает $p-1$, а во втором случае -1.

Поэтому, считая что общий наибольший делитель n чисел s и $p-1$ удовлетворяет условию $1<n<p-1$, имеем (пункт 2 § 2)

$$|\Phi_1(a, b)|^2\leq\sqrt{(p-1)\left[T(p-1)+((p-2)^2-T)((n-1)\sqrt{p}+1)\right]}+p-1,$$

где T число решений сравнения A. Но при каждом данном u это сравнение имеет не более чем $2s$ решений. Поэтому

$$T<2s(p-2)$$

и вместе с тем

$$|\Phi_1(a, b)|^2\leq\sqrt{(p-1)\left[2s(p-2)(p-1)+(p-1)^2((n-1)\sqrt{p}+1)\right]}+$$

$$+p-1<\sqrt{s}\,p^{\frac{7}{4}},$$

* Эта сумма позволяет вывести закон распределения решений x сравнения ax^5-k, когда k постоянное и a пробегает часть полной системы вычетов.

откуда

$$|\Phi_1(a, b)| < s^{\frac{1}{4}} p^{\frac{7}{8}}.$$

4. В случае $n = 1$ имеем

$$|\Phi_1(a, b)|^2 \leqq \sqrt{(p-1)[2s(p-2)p-(p-2)^2]} + p - 1 < 1.4\sqrt{s}\, p^{\frac{3}{2}},$$

$$|\Phi_1(a, b)| < 1.2 s^{\frac{1}{4}} p^{\frac{3}{4}}.$$

5. Тот же метод применим и к случаю когда вместо ax^s стоит любой многочлен, степень s которого постоянное число (не зависит от p) и коэфициенты которого целые числа, причем коэфициент старшего члена не делится на a. Но неравенства получатся менее точные.

§ **4.** Некоторые замечания о точности метода.

Пример, который мы сейчас приведем, показывает, что даже в предлагаемой простейшей форме наш метод в известных случаях дает результаты, превосходящие по точности те, которые получаются по методу Вейля.

Считая a не делящимся на p рассмотрим сумму

$$\Phi(a, b) = \sum_{x=1}^{p-1} r^{ax^s + bx},$$

Рассуждения, подобные тем, которые приведены в § 3, позволяют убедиться в справедливости неравенств

$$|\Phi(a, b)| < s^{\frac{1}{4}} p^{\frac{7}{8}}, \quad \text{если } 1 < n < p-1$$

$$|\Phi(a, b)| < 1.2 s^{\frac{1}{4}} p^{\frac{3}{4}}, \quad \text{если } n = 1,$$

в то время как по методу Вейля в этих случаях получается порядок

$$p^{1-2^{-s+1}+\sigma},$$

где σ положительное сколь угодно малое постоянное.

§ **5.** Две суммы, содержащие индексы чисел.

1. Предполагая, что хоть одно из чисел a и b не делится на p, рассмотрим сумму

$$(k, a, b) = \sum_{x=1}^{p-1} \rho^{k \operatorname{ind} x} r^{ax+by}.$$

Умножая эту сумму на сопряженную, имеем:

$$|(k, a, b)|^2 = \sum_{x=1}^{p-1} \sum_{t=1}^{p-1} \rho^{k \operatorname{ind} t} r^{a(t-1)x + b(t'-1)x'} \leqq$$

$$\leqq \sum_{t=1}^{p-1} |(a(t-1), b(t-1))| \leqq p - 1 + (p-2)\sqrt{p^{1.5}+p} < 1.4 p^{\frac{7}{4}},$$

$$|(k, a, b)| < 1.2 p^{\frac{7}{8}}.$$

2. Положим, что h не делится на p и хоть одно из чисел b^2-4ac и k не делится на p. Рассмотрим сумму

$$S=\sum_{x=1}^{p-1}\rho^{h\,\mathrm{ind}(ax^2+bx+c)}r^{kx}.$$

Предполагая, что a не делится на p, имеем (пункт 3 § 2):

$$S=\frac{1}{\tau\sqrt{p}}\sum_{m=1}^{p-1}\rho^{-h\,\mathrm{ind}\,m}\sum_{x=0}^{p-1}r^{max^2+(mb+k)x+c}=$$

$$=\frac{\varepsilon}{\tau}\left(\frac{a}{p}\right)\sum_{m=1}^{p-1}\rho^{\left(\frac{p-1}{2}-h\right)\mathrm{ind}\,m}r^{-2'a'bk-(4'a'b^2-c)m-4'a'k^2m'}=$$

$$=\frac{\varepsilon}{\tau}\left(\frac{a}{p}\right)r^{-2'a'bk}\left(\frac{p-1}{2}-h,\ -4'a'b^2+c,\ -4'a'k^2\right)$$

$$|S|<1.2p^{\frac{7}{8}}.$$

3. Положим теперь, что a делится на p. Тогда $b^2-4ac=b^2$. Поэтому хоть одно из чисел b и k не должно делиться на p. В этом случае совершенно легко доказывается неравенство

$$|S|<\sqrt{p}+1<1.2p^{\frac{7}{8}}.$$

Значит неравенство пункта 2 верно при всех a.

§ 6. Суммы, распространенные на неполные системы вычетов модуля p.

1. Если при любом $m=0, 1, \ldots, p-1$ имеем

$$\left|\sum_{x=1}^{p-1}f(x)r^{mx}\right|\leqq\Delta,$$

тогда при любом целом U, удовлетворяющем условию $0<U<p$, и любом целом b будем иметь:

$$\left|\sum_{x=1}^{U}f(x)r^{bx}\right|<1.5\Delta\lg p.$$

Для доказательства рассмотрим сумму

$$\sum_{m=0}^{p-1}\sum_{x=1}^{p-1}\sum_{u=1}^{U}f(x)r^{bx+m(x-u)}.$$

С одной стороны эта сумма равна

$$p\sum_{x=1}^{U}f(x)r^{bx}.$$

С другой стороны модуль ее не больше

$$\Delta\left(U+\sum_{m=1}^{p-1}\frac{1}{\sin\pi\frac{m}{p}}\right)<\Delta(p+p\lg p)<1.5\Delta p\lg p.$$

2. Применяя доказанное к суммам, рассмотренным в § 4 и пункте 2 § 5, мы должны положить:

для суммы § 4

$$\Delta = s^{\frac{1}{4}} p^{\frac{7}{8}}, \quad \text{если } 1 < n < p-1$$

$$\Delta = 1.2 s^{\frac{1}{4}} p^{\frac{3}{4}}, \quad \text{если } n = 1;$$

для суммы пункта 2 § 5

$$\Delta = 1.3 p^{\frac{7}{8}}.$$

Отсюда следуют неравенства

$$\left| \sum_{x=1}^{U} r^{ax^2+bx} \right| < \begin{cases} 2 s^{\frac{1}{4}} p^{\frac{7}{8}} \lg p, & \text{если } 1 < n < p-1 \\ 2 s^{\frac{1}{4}} p^{\frac{3}{4}} \lg p, & \text{если } n = 1. \end{cases}$$

$$\left| \sum_{x=1}^{U} \rho^{h \operatorname{ind}(ax^2+bx+c)} \right| < 2 p^{\frac{7}{8}} \lg p,$$

причем для первой суммы предполагается, что a не делится на p, а для второй суммы, что h не делится на $p-1$ и что b^2-4ac не делится на p.

§ 7. Распределение степенных вычетов и первообразных корней.

1. В последнем неравенстве § 6 положим

$$h = \frac{p-1}{n} q,$$

где q не делится на n. Тогда это неравенство примет вид

$$\left| \sum_{x=1}^{U} R^{q \operatorname{ind}(ax^2+bx+c)} \right| < 2 p^{\frac{7}{8}} \lg p.$$

Заметив это, рассмотрим сумму

$$\sum_{q=}^{n-1} \sum_{x=1}^{U} R^{q[\operatorname{ind}(ax^2+bx+c)-v]},$$

где v данное целое ($v = 0, 1, \ldots, n-1$). Эта сумма равна

$$nT,$$

где T число чисел

(A) $$ax^2+bx+c; \; x = 1, 2, \ldots, U,$$

у которых индексы сравнимы с v по модулю n.

С другой стороны та же сумма равна

$$U + \theta (n-1) 2 p^{\frac{7}{8}} \lg p.$$

Следовательно,

$$T = \frac{U}{n} + \theta_1 2 p^{\frac{7}{8}} \lg p.$$

В частности, полагая $v=0$, убеждаемся, что такой формулой выражается число T_n вычетов степени n, находящихся среди чисел (A).

2. Нетру но найти и число T_0 первообразных корней, заключенных среди тех же чисел. Действительно, T_n есть не что иное, как число таких чисел с индексами кратными n. Первообразными корнями будут те числа, индексы которых взаимно просты с $p-1$. Поэтому имеем

$$T_0 = \sum \mu(n)\, T_n,$$

где n пробегает все делители $p-1$. Отсюда

$$T_0 = \sum \mu(n)\left(\frac{U}{n} + \theta_n 2p^{\frac{7}{8}} \lg p\right) = U\sum \frac{\mu(n)}{n} + \theta 2^{k+1} p^{\frac{7}{8}} \lg p,$$

$$T_0 = U\frac{\varphi(p-1)}{p-1} + \theta 2^{k+1} p^{\frac{7}{8}} \lg p,$$

где k число различных простых делителей $p-1$. Подобным же методом можно найти и число пар x, $x+5$ первообразных корней, когда x пробегает часть полной системы вычетов.

3. В частности отсюда следует, что наименьшее положительное x при котором ax^2+bx+c (конечно b^2-4ac не делится на p) будет первообразным корнем, будет меньше

$$\frac{2^{k+1}(p-1)p^{\frac{7}{8}} \lg p}{\varphi(p-1)}.$$

Физико-математический институт АН СССР
им. В. А. Стеклова. Ленинград.

Поступило в Редакцию
1 XII 1933.

MATHEMATICS

SOME TRIGONOMETRICAL POLYNOMES AND THEIR APPLICATIONS

By I. VINOGRADOW, Member of the Academy

In one of my preceding papers (Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences de l'URSS, nouvelle série, 1933, № 5) I have developed a new method of solving some questions of the theory of numbers. Now I give some new applications of the same method and particularly the following results:

p denotes a prime number >7, n is a divisor of $p-1$.

$$r = e^{\frac{2\pi i}{p}}; \quad \rho = e^{\frac{2\pi i}{p-1}}; \quad R = e^{\frac{2\pi i}{n}}$$

$$\rho^{k \operatorname{ind} a} = R^{k \operatorname{ind} a} = \left(\frac{a}{p}\right) = 0, \quad \text{if} \quad a \equiv 0 \pmod p,$$

x' is defined by the congruence

$$xx' \equiv 1 \pmod p,$$

m denotes the greatest common divisor of $p-1$, s; $m<p-1$.

Then we have

1. $$\left|\sum_{x=1}^{p-1} r^{ax^m+bx}\right| < \begin{cases} s^{\frac{1}{4}} p^{\frac{7}{8}}, & \text{if } m>1 \\ 1.2 s^{\frac{1}{4}} p^{\frac{3}{4}}, & \text{if } m=1 \end{cases}$$

when a is not divisible by p.

2. $$\left|\sum_{x=1}^{U} r^{ax^m+bx}\right| < \begin{cases} 2 s^{\frac{1}{4}} p^{\frac{7}{8}} \lg p, & \text{if } m>1 \\ 2 s^{\frac{1}{4}} p^{\frac{3}{4}} \lg p, & \text{if } m=1 \end{cases}$$

when $1<U<p$ and a is not divisible by p.

3. $$\left|\sum_{x=1}^{U} \rho^{h \operatorname{ind}(ax^2+bx+c)}\right| < 2p^{\frac{7}{8}} \lg p$$

if h is not divisible by $p-1$ and b^2-4ac is not divisible by p.

4. If T denotes the number of the residues (mod p) of the n-th power and T_0 denotes the number of primitive roots of the form

$$ax^2+bx+c,\ x=1, 2, \ldots, U,$$

then

$$T = \frac{U}{n} + \theta 2p^{\frac{7}{8}} \lg p$$

$$T_0 = U\frac{\varphi(p-1)}{p-1} + \theta 2^{k+1} p^{\frac{7}{8}} \lg p,$$

where k is the number of the prime divisors of $p-1$ and φ denotes Euler's function.

V. Steklov Physico-Mathematical Institute
of the Academy of Sciences. Leningrad.

Received
1. XII. 1933.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

С. Л. СОБОЛЕВ

ОБ ОДНОМ ОБОБЩЕНИИ ФОРМУЛЫ KIRCHHOFF'A

(*Представлено академиком И. М. Виноградовым 20 XI 1933*)

Задачей нашей заметки является решение волнового уравнения в пространстве R_{2k+1} с нечетным числом измерений [1].*

Это уравнение неоднократно изучалось различными авторами, и в настоящий момент известно например решение задачи Cauchy для него, имеющее вид аналогичный интегралу Poisson'a (1).

Ниже мы дадим решение этой задачи в новой форме с помощью совершенно элементарных рассуждений.

Этот вид аналогичен известной формуле Kirchhoff'a.

Наши рассуждения позволяют кроме того построить решение задачи Cauchy и для волнового уравнения в неоднородной среде, когда коэфициент c^2 является функцией точки.

Рассмотрим в „мировом пространстве" R_{2k+2} с координатами

$$x_1, x_2, \ldots, x_{2k+1}, t$$

точку

$$M\left(x_1^0, x_2^0, \ldots, x_{2k+1}^0, t^0\right)$$

и построим гиперконус характеристик с вершиной в этой точке. Известно что уравнение этого гиперконуса будет [2], где [3].

Функция $\frac{r}{c}$ удовлетворяет известному уравнению [4]

Из общей теории характеристик известно, что на характеристическом гиперконусе значения производной от u по времени не являются независимыми от значений самой функций u.

Рассмотрим подробнее соотношение которое существует между значениями двух последовательных производных от u по времени на нашем гиперконусе [2].

Обозначим символом $[\varphi]$ значение некоторой функции

$$\varphi(x_1, x_2, \ldots x_{2k+1}, t)$$

на характеристическом гиперконусе, т. е.

$$[\varphi] = \varphi\left(x_1, x_2, \ldots x_{2k+1}, t_0 - \frac{r}{c}\right),$$

и пусть

$$u_s(x_1, x_2, \ldots x_{2k+1}) = \left[\frac{\partial^s u}{\partial t^s}\right].$$

* Цифры в прямых скобках соответствуют формулам, помещенным во французском тексте статьи.

Вычислим теперь выражение

$$\Delta u_s = \frac{\partial^2 u_s}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u_s}{\partial x_2^2} + \ldots + \frac{\partial^2 u_s}{\partial x_{3k+1}^2}.$$

Принимая во внимание уравнение [1] и [4] получим [5] (мы пользуемся здесь известной векторной символикой. Точка обозначает скалярное произведение двух векторов).

Принимая во внимание что [6], мы приходим к основной формуле [7].

Для упрощения письма условимся обозначать линейный оператор стоящий в правой части формулы [7] символом L [8].

При этом равенство [7] перепишется [9].

Заметим, что в пространстве R_{2k+1} с координатами $x_1, x_2, \ldots x_{2k+1}$ оператор L сопряжен с оператором $-L$. Действительно: [10].

В дальнейшем нам придется применять операции L и Δ к различным степеням r. Вычисляя эти операции мы будем иметь [11] и [12].

Введем теперь k новых функций $\sigma_1, \sigma_2, \ldots \sigma_k$ по формуле [13].

Легко проверить, что функции σ_i удовлетворяют следующей системе уравнений [14] и [15].

Кроме того мы будем иметь [16].

Рассмотрим некоторую область Ω в пространстве R_{2k+1} не содержащую точку $x_1^0, x_2^0, \ldots x_{2k+1}^0$ и построим интеграл [17],

где

$$dw = dx_1\, dx_2, \ldots dx_{2k+1}.$$

и через $\mathfrak{SS}$ следуя Hadamard'y мы обозначаем $(2k+1)$ мерный интеграл в пространстве $2k+2$ измерений. Очевидно мы предполагаем непрерывность соответственного числа производных от u. Из уравнений [9], [14], [15] и [16] вытекает, что интеграл [17] равен нулю.

Принимая во внимание известное равенство

$$v\Delta w - w\Delta v = div\,(v\,\mathrm{grad}\,w - w\,\mathrm{grad}\,v),$$

можно преобразовать этот интеграл в интеграл кратности $2k$.

Если через dS обозначить элемент поверхности являющейся границей объема Ω рассматриваемого как объем $(2k+1)$-мерного пространства с основной формой

$$ds^2 = dx_1^2 + dx_2^2 + \ldots + dx_{2k+1}^2$$

и через $\mathfrak{S}$ следуя Hadamard'y интеграл взятый по этой поверхности, то мы получим следующее тождество [18].

Здесь через ν обозначено направление внутренней нормали. Принимая во внимание, что

$$\frac{\partial u_i}{\partial \nu} = \left[\frac{\partial^{i+1} u}{\partial \nu \partial t^i}\right] - \left[\frac{\partial^{i+1} u}{\partial t^{i+1}}\right]\frac{\partial \frac{r}{c}}{\partial \nu},$$

мы можем представить тождество [18] в виде [19].

Применим теперь формулу [19] к области Ω, содержащей внутри себя точку $(x_1^0, x_2^0, \ldots x_{2k-1}^0)$. В этом случае необходимо вырезать эту точку малой сферой Σ радиуса ε.

Обозначим выражение, стоящее под знаком интеграла в [19], через $G(u)$.

При этом эта формула дает нам [20].

Вычислим предел к которому стремится интеграл взятый по Σ.

Вводя полярные координаты соотношениям и [21], мы получим на Σ [22]. Пределы интегрирования будут [23].

Предел интеграла по Σ получается с помощью простых вычислений. Мы получим [24]. При этом формула [20] дает [25].

Формула [25] и представляет собой искомое обобщение формулы Kirchhoff'a.

Аналогично тому, как это делается для случая 3-х измерений, можно получить из этой формулы общее решение задачи Cauchy.

Как мы уже отмечали выше этот метод может быть распространен и на волновое уравнение в неоднородной среде. Для случая трех измерений это обобщение было разобрано автором (2).

Физико-математический институт АН СССР им. В. А. Стеклова. Ленинград.

Поступило в Редакцию 20 XI 1933.

MATHÉMATIQUE

SUR UNE GÉNÉRALISATION DE LA FORMULE DE KIRCHHOFF

Par S. SOBOLEV

(*Présenté par I. Vinogradow, membre de l'Academie, le 20. XI. 1933*)

L'objet de la présente note est la résolution de l'équation d'onde dans l'espace R_{2k+1} à nombre impair de dimensions:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} + \ldots + \frac{\partial^2 u}{\partial x_{2k+1}^2} = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t} \qquad [1]$$

Cette équation fut traitée plusieurs fois par différents auteurs et actuellement nous possédons, par exemple, la solution du problème de Cauchy pour cette équation, exprimée dans une formule intégrale analogue à celle de Poisson (1).

Dans ce qui suit nous donnerons à cette solution une forme nouvelle, par des raisonnements tout à fait élémentaires.

Cette forme est analogue à la formule connue de Kirchhoff. Nos raisonnements permettent aussi d'obtenir la solution du problème de Cauchy pour l'équation d'onde dans un milieu hétérogène, lorsque le coefficient c^2 est une fonction du point $M(x_1, x_2, \ldots x_{2k+1})$.

Considérons dans l'espace universel R_{2k+2} aux coordonnées

$$x_1, \ldots x_{2k+1}, t$$

un point quelconque $M_0(x_1^0, x_2^0, \ldots x_{2k+1}^0, t^0)$ et construisons un hypercône caractéristique au sommet en ce point. Il est connu que l'équation de cet hypercône sera:

$$t = t_0 - \frac{r}{c} \qquad [2]$$

où

$$r = \sqrt{(x_1 - x_1^0)^2 + (x_2 - x_2^0)^2 + \ldots + (x_{2k+1} - x_{2k+1}^0)^2}. \qquad [3]$$

La fonction $\frac{r}{c}$ satisfait à l'équation connue:

$$\left(\operatorname{grad} \frac{r}{c}\right)^2 = \left(\frac{\partial \frac{r}{c}}{\partial x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial \frac{r}{c}}{\partial x_2}\right)^2 + \ldots + \left(\frac{\partial \frac{r}{c}}{\partial x_{2k+1}}\right)^2 = \frac{1}{c^2}. \qquad [4]$$

De la théorie générale des caractéristiques on sait que sur la surface caractéristique la valeur de la dérivée de u par rapport au temps n'est pas indépendante de la valeur de la fonction u même. La même circonstance a lieu pour toutes les dérivées de u.

Considérons avec plus de précision la relation qui existe entre les valeurs des deux dérivées successives par rapport à t sur notre hypercône (2).

Désignons par le symbole:

$$[\varphi]$$

la valeur d'une fonction $\varphi(x_1, x_2, \ldots x_{2k+1}, t)$ sur l'hypercône caractéristique, c. à. d.

$$[\varphi] = \varphi\left(x_1, x_2, \ldots x_{2k+1}, t_0 - \frac{r}{c}\right),$$

et soit

$$u_s(x_1, x_2, \ldots x_{2k+1}) = \left[\frac{\partial^s u}{\partial t^s}\right].$$

Calculons à présent l'expression

$$\Delta u_s = \frac{\partial^2 u_s}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u_s}{\partial x_2^2} + \ldots + \frac{\partial^2 u_s}{\partial x_{2k+1}^2}.$$

En tenant compte des équations [1] et [4] nous aurons:

$$\Delta u_s = -2\left[\operatorname{grad} \frac{\partial^{s+1} u}{\partial t^{s+1}}\right] \cdot \operatorname{grad} \frac{r}{c} + 2\left[\frac{\partial^{s+2} u}{\partial t^{s+2}}\right]\left(\operatorname{grad} \frac{r}{c}\right)^2 - \left[\frac{\partial^{s+1} u}{\partial t^{s+1}}\right] \Delta \frac{r}{c}. \qquad [5]$$

Ici nous nous servons des désignations de l'analyse vectorielle. Le point indique évidemment le produit scalaire des deux vecteurs.

En tenant compte de ce que

$$\operatorname{grad} u_{s+1} \cdot \operatorname{grad} \frac{r}{c} = \left[\operatorname{grad} \frac{\partial^{s+1} u}{\partial t^{s+1}}\right] \cdot \operatorname{grad} \frac{r}{c} - \left[\frac{\partial^{s+2} u}{\partial t^{s+2}}\right]\left(\operatorname{grad} \frac{r}{c}\right)^2, \qquad [6]$$

nous obtenons la formule fondamentale:

$$\Delta u_s = -2 \operatorname{grad} u_{s+1} \cdot \operatorname{grad} \frac{r}{c} - u_{s+1} \Delta \frac{r}{c} \qquad [7]$$

Pour simplifier l'écriture convenons d'indiquer l'opération linéaire dans la partie droite de [7] par le symbole L:

$$L(v) = -\frac{2}{c}\left\{\frac{x_1 - x_1^0}{r}\frac{\partial v}{\partial x_1} + \frac{x_2 - x_2^0}{r}\frac{\partial v}{2 x_2} + \ldots + \frac{x_{2k+1} - x_{2k+1}^0}{r}\frac{\partial v}{\partial x_{2k+1}}\right\} = \frac{v}{c}\Delta r \qquad [8]$$

Alors la relation (7) peut être désignée comme

$$\Delta u_s = L(u_{s+1}). \qquad [9]$$

Notons que dans l'espace R_{2k+1} aux coordonnées $x_1, x_2, \ldots x_{2k+1}$ l'opération L est adjointe à l'opération $-L$. En effet:

$$vL(w) + wL(v) = -2\left\{v \operatorname{grad}\frac{r}{c}\cdot\operatorname{grad} w + w\operatorname{grad}\frac{r}{c}\cdot\operatorname{grad} v + uv\Delta\frac{r}{c}\right\} =$$

$$= -div\left\{2uv\operatorname{grad}\frac{r}{c}\right\}. \qquad [10]$$

Il est utile pour ce qui suit de calculer l'opération L et l'opération Δ pour les diverses puissances de r.

Nous aurons après un calcul simple:

$$\Delta r^s = (2k + s - 1)\, s r^{s-2} \qquad [11]$$

et

$$L(r^s) = -\frac{2}{c}(s + k)\, r^{s-1}. \qquad [12]$$

Introduisons k nouvelles fonctions $\sigma_1, \sigma_2, \ldots \sigma_k$ par la formule:

$$\sigma_i = \frac{(2k-2)(2k-4)\ldots(2i+2)\,2i}{c^{k-i}(2k-2)(2k-3)\ldots(k+i-1)\,1\cdot 2\ldots(k-i)}\, r^{-k-i+1}; \quad \sigma_k = r^{-2k+1} \qquad [13]$$

$$(i = 1, 2, \ldots, k).$$

Il est aisé de vérifier que les fonctions σ_i satisfont au système de relations suivants:

$$L(\sigma_1) = 0 \qquad [14]$$

$$L(\sigma_{i+1}) = \Delta\sigma_i. \qquad [15]$$

Nous aurons encore:

$$\Delta\sigma_k = 0. \qquad [16]$$

Considérons une région Ω dans l'espace R_{2k+1}, qui ne contient pas le point $x_1^0, x_2^0, \ldots x_{2k+1}^0$, et construisons l'intégrale:

$$\begin{aligned}\mathop{SS}_{\Omega}\{&(u_0\Delta\sigma_k - \sigma_k\Delta u_0) + (\sigma_k L(u_1) + u_1 L(\sigma_k)) - \\ &- (u_1\Delta\sigma_{k-1} - \sigma_{k-1}\Delta u_1) - (\sigma_{k-1}L(u_2) + u_2 L(\sigma_{k-1})) + \\ &+ (u_2\Delta\sigma_{k-2} - \sigma_{k-2}\Delta u_2) + (\sigma_{k-2}L(u_3) + u_3 L(\sigma_{k-2})) + \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &+ (-1)^{k-1}(u_{k-1}\Delta\sigma_1 - \sigma_1\Delta u_{k-1}) + (-1)^{k-1}(\sigma_1 L(u_k) + u_k L(\sigma_1))\}\, d\omega\end{aligned} \qquad [17]$$

où $d\omega = dx_1\, dx_2 \ldots dx_{2k+1}$ et par $\mathop{SS}$ nous désignons, suivant M. J. Hadamard, l'intégrale $(2k+1)$ -uple dans l'espace R_{2k+2}. Nous supposons évidemment la continuité de toutes les dérivées de u qui entre dans cette formule. Des équations [9], [14], [15] et [16] il suit que l'intégrale [17] est égale à zéro.

En tenant compte de l'équation [10] et de la relation connue

$$v\Delta w - w\Delta v = div(v\operatorname{grad} w - w\operatorname{grad} v),$$

on peut transformer cette integrale en intégrale $(2k)$ -uple.

Si nous désignons par dS l'élément de l'hypersurface S qui est le contour de Ω traité comme un domaine dans l'espace R_{2k+1} à la forme fondamentale

$$ds^2 = dx_1^2 + dx_2^2 + \ldots + dx_{2k+1}^2$$

et par S, suivant M. J. Hadamard, l'intégrale prise sur cette surface, nous aurons l'identité suivante:

$$\int_S \left\{ \sigma_k \frac{\partial u_0}{\partial \nu} - u_0 \frac{\partial \sigma_k}{\partial \nu} + 2\sigma_k u_1 \frac{\partial \frac{r}{c}}{\partial \nu} - \sigma_{k-1} \frac{\partial u_1}{\partial \nu} + u_1 \frac{\partial \sigma_{k-1}}{\partial \nu} - 2\sigma_{k-1} u_2 \frac{\partial \frac{r}{c}}{\rho \nu} + \right.$$

$$+ \sigma_{k-2} \frac{\partial u_2}{\partial \nu} - u_2 \frac{\partial \sigma_{k-2}}{\partial \nu} + 2\sigma_{k-2} u_3 \frac{\partial \frac{r}{c}}{\partial \nu} + \ldots \qquad [18]$$

$$\left. \ldots + (-1)^{k-1} \sigma_1 \frac{\partial u_{k-1}}{\partial \nu} + (-1)^k u_{k-1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial \nu} + (-1)^{k+1} 2\sigma_1 u_k \frac{\partial \frac{r}{c}}{\partial \nu} \right\} dS = 0.$$

Ici nous désignons par ν évidemment la direction de la normale intérieure. En tenant compte de ce que

$$\frac{\partial u_i}{\partial \nu} = \left[\frac{\partial^{i+1} u}{\partial t^i \partial \nu} \right] - \left[\frac{\partial^{i+1} u}{\partial t^{i+1}} \right] \frac{\partial \frac{r}{c}}{\partial \nu}$$

nous pouvons représenter l'identité [18] sous l'aspect:

$$\int_S \left\{ \frac{\partial \sigma_k}{\partial \nu} [u] + \sigma_k \left[\frac{\partial u}{\partial \nu} \right] - \sigma_k \frac{\partial \frac{r}{c}}{\partial \nu} \left[\frac{\partial u}{\partial t} \right] - \frac{\partial \sigma_{k-1}}{\partial \nu} \left[\frac{\partial u}{\partial t} \right] + \sigma_{k-1} \left[\frac{\partial^2 u}{\partial \nu \, \partial t} \right] + \right.$$

$$+ \sigma_{k-1} \frac{\partial \frac{r}{c}}{\partial \nu} \left[\frac{\partial^2 u}{\partial \nu} \right] + \frac{\partial \sigma_{k-2}}{\partial \nu} \left[\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \right] - \sigma_{k-2} \left[\frac{d^3 u}{\partial \nu \partial t^2} \right] - \sigma_{k-2} \frac{\partial \frac{r}{c}}{\partial \nu} \left[\frac{\partial^3 u}{\partial t^3} \right] + \ldots \qquad [19]$$

$$\left. \ldots + (-1)^{k-1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial \nu} \left[\frac{\partial^{k-1} u}{\partial t^{k-1}} \right] + (-1)^k \sigma_1 \left[\frac{\partial^k u}{\partial \nu \partial t^{k-1}} \right] + (-1)^k \sigma_1 \frac{\partial \frac{r}{c}}{\partial \nu} \left[\frac{\partial^k u}{\partial t^k} \right] \right\} dS = 0.$$

Appliquons maintenant la formule [19] à la région Ω qui contient le point $(x_1^0, x_2^0, \ldots x_{2k+1}^0)$ dans son intérieur. A cette fin il faut certainement découper ce point par une petite sphère Σ de rayon ε.

Désignons l'expression sous le signe d'intégration dans la formule [19] par $G(u)$. Alors cette formule nous donne:

$$\int_\Sigma G(u)\, dS + \int_S G(u)\, dS = 0. \qquad [20]$$

Calculons maintenant la limite de l'intégrale prise sur Σ. Introduisant les coordonnées polaires par les relations:

$$\begin{aligned}
x_1 &= x_1^0 + r \cos \vartheta_1 \\
x_2 &= x_2^0 + r \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 \\
x_3 &= x_3^0 + r \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos \vartheta_3 \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
x_{2k} &= x_{2k}^0 + r \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \ldots \sin \vartheta_{2k-1} \cos \varphi, \\
x_{2k+1} &= x_{2k+1}^0 + r \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \ldots \sin \vartheta_{2k-1} \sin \varphi,
\end{aligned} \qquad [21]$$

nous obtenons sur Σ:

$$dS = r^{2k} \sin \vartheta_1^{2k-1} \sin \vartheta_2^{2k-2} \dots \sin \vartheta_{2k-1}. \qquad [22]$$

Les limites d'intégration sur cette surface seront:

$$\begin{aligned} 0 < \vartheta_i < \pi \\ 0 < \varphi < 2\pi. \end{aligned} \qquad [23]$$

La limite de l'intégrale sur Σ peut être obtenue à l'aide de calculs simples. Nous aurons:

$$\lim_{\rightarrow 0} \mathrm{S}\, G(u)\, dS = -(2k-1)\, 2\pi\pi^{\frac{2k-1}{2}} \prod_{i=1}^{2k-1} \frac{\Gamma\left(\frac{i+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{i+2}{2}\right)} u(x_1^0, x_2^0, \dots x_{2k+1}^0, t^0). \qquad [24]$$

Alors la formule [20] nous donne:

$$\begin{aligned} u(x_1^0, x_2^0, \dots x_{2k+1}^0, t^0) = \frac{\prod_{i=1}^{2k-1} \Gamma\left(\frac{i+2}{2}\right)}{2(2k-1)\, \pi^{\frac{2k-1}{2}} \prod_{i=1}^{2k-1} \Gamma\left(\frac{i+1}{2}\right)} \mathrm{S} \Bigg\{ \frac{\partial \sigma_k}{\partial \nu}[v] - \\ - \sigma_k \left[\frac{\partial u}{\partial \nu}\right] - \sigma_k \frac{\partial \frac{r}{c}}{\partial \nu}\left[\frac{\partial u}{\partial t}\right] - \frac{\partial \sigma_{k-1}}{\partial \nu}\left[\frac{\partial u}{\partial t}\right] + \sigma_{k-1}\left[\frac{\partial^2 u}{\partial \nu \partial t}\right] + \sigma_{k-1} \frac{\partial \frac{r}{c}}{\partial \nu}\left[\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}\right] + \\ + \frac{\partial \sigma_{k-2}}{\partial \nu}\left[\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}\right] - \sigma_{k-2}\left[\frac{\partial^3 u}{\partial \nu\, \partial t^2}\right] - \sigma_{k-2} \frac{\partial \frac{r}{c}}{\partial \nu}\left[\frac{\partial^3 u}{\partial t^3}\right] + \dots \\ \dots + (-1)^{k-1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial \nu}\left[\frac{\partial^{k-1} u}{\partial t^{k-1}}\right] + (-1)^k \sigma_1 \left[\frac{\partial^k u}{\partial \nu\, \partial t^{k-1}}\right] + \\ + (-1)^k \sigma_1 \frac{\partial \frac{r}{c}}{\partial \nu}\left[\frac{\partial^k u}{\partial t^k}\right] \Bigg\} dS. \end{aligned} \qquad [25]$$

La formule [25] est la généralisation cherchée de la formule de Kirchhoff. D'une manière tout à fait analogue à celle qu'on emploie dans le cas de trois dimensions, on peut déduire de cette formule la solution générale du problème de Cauchy.

Comme nous l'avons déjà signalé, cette méthode peut être étendue aussi à l'équation d'onde dans un milieu hétérogène. Pour le cas de trois dimensions cette généralisation a été considérée par l'auteur (2).

Institut Physico-Mathématique
de l'Académie des Sciences de l'URSS. Leningrad.

Manuscrit reçu
le 20. XI. 1933.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—LITÉRATURE

1. J. Hadamard, Leçons sur le problème de Cauchy, Paris 1932, ou Tedone, Annali di Matematica, 3-e série, t. 1. (1898) p. 1.

2. Доклады Академии Наук СССР, 31 I 1930, стр. 163. C. R. de l'Académie des Sciences de l'URSS, 31 I 1930, p 163. Труды Сейсмологического Института Академии Наук СССР, № 6 (1930), стр. 1. Publications de l'Institut Séismologique de l'Académie des Sciences de l'URSS, № 6 (1930), p. 1.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

Д. А. ГРАВЕ

ОБ ОДНОМ ОБОБЩЕНИИ ТЕОРЕМЫ АКСЕЛЯ ТУЕ

Теорема Акселя Туе состоит в следующем. Если уравнение

$$a_0 z^n + a_1 z^{n-1} + \ldots + a_n = 0 \qquad [1]$$

с целыми рациональными коэфициентами, причем $a_0 \neq 0$, неприводимо в области рациональных чисел, b — целое рациональное число, то неопределенное уравнение

$$a_0 x^n + a_1 x^{n-1} y + \ldots + a_n y^n = b$$

при $n > 2$ может иметь только конечное число решений в целых числах x, y.

Рассмотрим далее поле $R(z)$, происходящее от присоединения корня z уравнения [1] к полю R рациональных чисел, и возьмем в этом поле разложимую форму

$$\psi(x_1, x_2, \ldots x_m) = \prod_{k=1}^{k=n} (x_1 \omega_1^{(k)} + \ldots + x_m \omega_m^{(k)}), \qquad [2]$$

где $\omega_1, \omega_2, \ldots \omega_m$ система m целых алгебраических чисел поля $R(z)$, а числа $\omega_1^{(k)}, \ldots \omega_m^{(k)}$ при различных k обозначают сопряженные значения $\omega_1, \ldots \omega_m$.

Форма [2] имеет очевидно целыми рациональными все свои коэфициенты.

При $m \geq n$ уравнение

$$\psi(x_1, x_2, \ldots x_m) = b, \qquad [3]$$

где b целое рациональное число и может иметь бесконечное число целых решений $x_1, x_2, \ldots x_m$. Например, уравнение

$$N(x_1 + z x_2 + x^2 x_3 + \ldots + z^{n-1} x_n) = \pm 1,$$

где N знак нормы имеет бесконечное число решений, что следует из теории Дирихле алгебраических единиц.

Обобщением теоремы Туе будет:

Уравнение [3] в случае $m < n$ может иметь только конечное число решений.

Возможно, что подобное свойство будет иметь место и при неразложимых формах.

Киев.

Поступило в Редакцию
27 X 1933

ÜBER EINE VERALLGEMEINERUNG DES SATZES VON AXEL THUE

Von D. GRAVE

Der Satz von Axel Thue lautet folgendermassen:
Es sei $n > 2$

$$f((z) - a_0 z^n + \ldots + a_n,\ a_0 \neq 0 \qquad [1]$$

ein irreduzibles Polynom mit ganzen rationalen Koeffizienten, b irgend eine ganze rationale Zahl. Dann hat die Gleichung

$$a_0 x^n + a_1 x^{n-1} y + \ldots + a_n y^n = b$$

nur endlich viele Lösungen in ganzen rationalen x, y.

Betrachten wir weiter den Körper, der durch Adjunktion der Wurzel z der Gleichung [1] dem Körper R der rationalen Zahlen entsteht, und nehmen wir in diesem Körper eine zerlegbare Form

$$\psi(x_1, x_2, \ldots x_m) = \prod_{k=1}^{k=n} (x_1 \omega_1^{(k)} + \ldots + x_m \omega_m^{(k)}), \qquad [2]$$

wo $\omega_1, \ldots \omega_m$ ein system der m ganzen algebraischen des Körpers und die Zahlen $\omega_1^{(k)}, \ldots \omega_m^{(k)}$ die conjugirten Werte der $\omega_1, \ldots \omega_m$ bedeuten.

Die Form [2] hat natürlich alle seine Koeffizienten ganz rational.

Bei $m \geq n$ kann die Gleichung

$$\psi(x_1, x_2, \ldots x_m) = b, \qquad [3]$$

wo b eine ganze rationale Zahl ist, unendlich viele Lösungen in ganzen rationalen $x_1, x_2, \ldots x_m$ haben.

Zum Beispiel, hat die Gleichung

$$N(x_1 + z x_2 + z^2 x_3 + \ldots + z^{n-1} x_n) = \pm 1,$$

wo N die Norm bedeutet, unendlich viele Lösungen, was aus der Dirichletschen Theorie der algebraischen Einheiten folgt.

Als eine Verallgemeinerung des Thueschen Satzes wird:

Satz. Die Gleichung [3] im Falle $m < n$ kann nur eine endliche Zahl Lösungen haben.

Es ist wohl möglich, dass eine ähnliche Eigenschaft auch für unzerlegbare Formen existiren kann.

Kiev.

Eingegangen
d. 27. X. 1933.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ФИЗИКА

В. А. ФОК

К ТЕОРИИ ПОЗИТРОНОВ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 22 XI 1933*)

Настоящая работа представляет попытку дать математическую формулировку предложенной Дираком теории состояний электронов с отрицательной энергией (1) и установить общий вид волновых уравнений в конфигурационном пространстве электронов и позитронов.

§ 1. Определение состояний с отрицательной энергией

Для формулировки теории Дирака необходимо прежде всего дать определение положительных и отрицательных состояний электрона (2). Если обозначить через T оператор кинетической энергии электрона и через $|T|$ оператор для ее абсолютного значения, то оператор для знака кинетической энергии (3) будет иметь вид [1].* Собственная функция ψ_+ оператора ε, соответствующая собственному значению $\varepsilon = +1$, описывает „положительное" состояние, а собственная функция ψ_-, соответствующая $\varepsilon = -1$, описывает „отрицательное" состояние электрона. Произвольная волновая функция ψ может быть представлена в виде суммы $\psi = \psi_+ + \psi_-$. Совокупность матричных элементов какого-либо оператора, соответствующих переходам от ψ_+ к ψ_- представляет, по Шредингеру, нечетную часть этого оператора, тогда как остальные матричные элементы представляют четную его часть.

При формулировке дираковской теории позитронов приходится прибегать к шредингеровскому разложению операторов на четную и нечетную часть. При этом оказывается весьма затруднительным удовлетворить требованию инвариантности по отношению к прибавке градиента к потенциалам (Eichinvarianz). В самом деле, во-первых, шредингеровское разделение операторов (по крайней мере в его первоначальной форме) не обладает этим свойством инвариантности, а во-вторых, и самый оператор полной энергии электрона не инвариантен. Поэтому, Дираковская теория позитронов также не является инвариантной в указанном смысле.

§ 2. Квантованная волновая функция

Предположим, что вид оператора энергии, а также разделение состояний на четные и нечетные, нами установлены. После этого мы можем, для дальнейшей формулировки дираковской теории, воспользоваться результатами Гейзенберга, которые были получены им в его работе (4) „о дырках" в электронных оболочках атомов.

* Цифры в прямых скобках указывают на формулы, помещенные в немецком переводе статьи (стр. 268—271).

Мы будем рассматривать такое представление операторов, в котором оператор ε [1] приведен к диагональному виду. Остальные независимые переменные (например, спин и импульс) мы обозначим через q. Квантованная волновая функция удовлетворяет правилам коммутации [2]. Обобщая соответствующую формулу Гейзенберга, введем, согласно ур. [3], вместо ψ, функцию φ. Правила коммутации для $\varphi\ (q,\alpha)$ $(\alpha = 1,2)$ будут тогда иметь тот же вид, как и для $\psi\ (q,\varepsilon)$ [4]. Введенное Дираком предположение о заполнении всех отрицательных состояний может быть теперь формулировано следующим образом. В операторах вторичного квантования нужно выразить $\psi\ (q,\varepsilon)$ и $\psi^+\ (q,\varepsilon)$ через $\varphi(q,\alpha)$ и $\varphi^+\ (q,\alpha)$ и рассматривать $\varphi\ (q,\alpha)$ как квантованную волновую функцию частицы, которая может быть либо электроном $(\alpha = 1)$, либо позитроном $(\alpha = 2)$.

§ 3. Преобразование квантованного оператора

Мы применим формулированное выше правило к оператору, который в своей первоначальной форме (то есть, выраженный через ψ и ψ^+) действует на одну частицу. Для определенности мы будем говорить об операторе энергии H. Пусть матрица этого оператора, в принятом нами представлении, будет

$$(q,\varepsilon\ |H|\ q',\varepsilon').$$

Матричные элементы с $\varepsilon = \varepsilon'$ образуют четную, а элементы с $\varepsilon \neq \varepsilon'$ нечетную часть оператора. Первую мы обозначим через H_g, а вторую через H_u. Квантованный оператор H будет (5) иметь вид [5]. Мы рассмотрим сперва члены с $\varepsilon = \varepsilon'$, образующие четную часть H_g, и введем обозначения [6]. В выражении для H_g мы выразим, согласно [3], ψ через φ и преобразуем полученное выражение так, чтобы φ^+ всегда стояло слева от φ. На основании правил коммутации [4] мы получаем, пользуясь обозначениями [6], выражение [7]. Последний член в [7] представляет бесконечно большую отрицательную постоянную (бесконечно большую энергию электронов в отрицательных состояниях); этот член мы должны отбросить.

Если мы будем понимать под H оператор T для кинетической энергии частицы, то H_1 и H_2 будут представлять кинетические энергии электрона и позитрона. Оба эти оператора имеют только положительные собственные значения: в этом и состояла цель введенной Дираком гипотезы.

Нечетную часть H_u оператора H мы можем, введя обозначения [8], переписать без существенных изменений. Мы получим для H_u выражение [9]. Оператор H_u будет коммутировать с оператором L (ур. [10]) для полного заряда, но не будет коммутировать с оператором N (ур. [11]) для полного числа частиц (электронов и позитронов). Поэтому, если в квантовом волновом уравнении встречается оператор вида H_u, то он вызывает изменение числа частиц. В теории Дирака это изменение обусловлено, таким образом, нечетной частью оператора энергии.

§ 4. Система уравнений в конфигурационном пространстве

Предположим, что между частицами нет взаимодействия, так что оператор энергии имеет вид $H = H_g + H_u$. Этот оператор действует на последовательность функций [12], которые все антисимметричны относительно переменных q_i, α_i. Для этих функций φ_n получается система уравнений вида [13] (значек „ant“ при первом члене правой части означает,

что соответствующее выражение нужно антисимметризовать относительно переменных $q_1\alpha_1;\ldots q_n\alpha_n$). Уравнения [13] связывают волновые функции, соответствующие либо только четному, либо только нечетному числу частиц. Физически это понятно, так как вследствие сохранения заряда новые частицы могут образовываться лишь парами (один электрон и один позитрон). Вероятность того, что имеется ровно n частиц выражается формулой [14]. Сумма вероятностей $\left(\sum_n w_n\right)$ от времени не зависит, как это и должно быть.

Если бы мы при составлении волнового уравнения учли взаимодействие частиц, то в уравнениях [13] к операторам H_α прибавилось бы „четно-четная“ часть, а к оператору U „нечетно-четная“ часть оператора энергии взаимодействия. Кроме того, прибавились бы новые члены, происходящие от „нечетно-нечетной“ части этого оператора и соответствующие одновременному возникновению двух пар частиц.

Из физических соображений следовало бы ожидать, что в уравнениях [13] члены, содержащие операторы U и U^+, могут рассматриваться, как возмущения, создающие некоторую (вообще говоря, малую) вероятность изменения числа частиц. К сожалению, такое толкование этих членов встречает, с математической стороны, препятствие в том, что при решении уравнений эти члены приводят к бесконечностям (например, вида Spur UU^+).

§ 5. Заключение

Упомянутые выше формальные препятствия (отсутствие инвариантности по отношению к прибавке градиента и появление бесконечностей) показывают, что развитие идей Дирака затруднительно даже и в том случае, если мы отвлечемся от трудностей, связанных с физическими основами его теории (заполнение пространства бесконечным числом электронов с отрицательной энергией). Поэтому приходится считаться с возможностью, что несмотря на достигнутые ею успехи теория Дирака не оправдается.* В сущности, это было бы не удивительно. В самом деле, проблема отрицательной энергии существует также и для протонов и нейтронов, для которых не предложено никакой теории; кроме, того, необходимо иметь в виду, что рождение новых элементарных частиц быть может, относится уже к той области, где существенную роль играют проблемы атомистической структуры электрического заряда, на которые неоднократно указывал Бор.

Физико-математический институт АН СССР
имени В. А. Стеклова. Ленинград.

Поступило в Редакцию 21 XI 1933.

PHYSIK

ZUR THEORIE DER POSITRONEN

Von V. FOCK

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 22. XI. 1933*)

In der vorliegenden Arbeit wollen wir versuchen, die Diracsche Theorie der negativen Energiezustände (1) mathematisch zu formulieren

* Как заметил Д. Иваненко, представляло бы интерес посмотреть, согласуется ли формула Клейна-Нишины с дираковской теорией отрицательных состояний.

und die allgemeine Form der Wellengleichungen im Konfigurationsraum der Elektronen und Positronen anzugeben

§ 1. Definition der negativen Zustände.

Zu diesem Zweck muss man vor Allem eine Definition für die „positiven" und „negativen" Zustande eines Elektrons (2) geben. Bezeichnet man mit T den Operator der kinetischen Energie des Elektrons und mit $|T|$ den Operator für deren Absolutwert, so lautet der Operator für das Vorzeichen der kinetischen Energie (3):

$$\varepsilon = \frac{T}{|T|}. \qquad [1]$$

Eine Eigenfunktion ψ_+ von ε, die dem Eigenwert $\varepsilon = +1$ entspricht, beschreibt einen „positiven" Zustand, eine Eigenfunktion ψ_- für $\varepsilon = -1$ beschreibt einen negativen Zustand des Elektrons. Eine beliebige Wellenfunktion ψ kann in der Form $\psi = \psi_+ + \psi_-$ dargestellt werden.

Die Matrixelemente irgend eines Operators, welche den Übergängen von ψ_+ zu ψ_- entsprechen, bilden nach Schrödinger den „ungeraden" Teil und die übrigen Matrixelemente den „geraden" Teil dieses Operators.

Bei der Anwedung der Schrödingerschen. Zerlegung der Operatoren auf die Diracsche Theorie der Positronen bereitet die Forderung der Eichinvarianz ernste Schwierigkeiten. Denn erstens ist die Schrödingersche Zerlegung (zumindest in deren ursprünglichen Form) nicht eichinvariant; zweitens ist der Energieoperator, auf den die Zerlegung angewandt wird, selber nicht eichinvariant. Daher ist auch die Diracsche Theorie der negativen Energiezustände nicht eichinvariant.

§ 2. Quantisierte Wellenfunktion

Nachdem man über die Form des Energieoperators und über die Einteilung der Zustände in positive und negative eine bestimmte Annahme gemacht hat, kann mann sich bei der weiteren Formulierung der Diracschen Theorie an die Resultate von Heisenberg anlehnen, die er in seiner Arbeit (4) über die „Löcher" in Elektronenhüllen der Atome entwickelt hat.

Wir betrachten eine solche Darstellung der Operatoren, in welcher der Operator ε [1] auf Diagonalform gebracht ist. Die übrigen unabhängigen Veränderlichen (etwa Spin und Impuls) seien mit q bezeichnet. Die quantisierte Wellenfunktion $\psi(q, \varepsilon)$ genügt den Vertauschungsrelationen

$$\left.\begin{aligned} \psi(q, \varepsilon)\psi^+(q', \varepsilon') + \psi^+(q', \varepsilon')\psi(q, \varepsilon) &= \delta(q - q')\delta_{\varepsilon\varepsilon'} \\ \psi(q, \varepsilon)\psi(q', \varepsilon') + \psi(q', \varepsilon')\psi(q, \varepsilon) &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad [2]$$

Wir setzen, in Verallgemeinerung des Heisenbergschen Ansatzes,

$$\psi(q, +1) = \varphi(q, 1); \quad \psi^+(q, -1) = \varphi(q, 2). \qquad [3]$$

Die Vertauschungsrelationen für $\varphi(q, \alpha)$ $(\alpha = 1,2)$ haben dann dieselbe Form wie für $\psi(q, \varepsilon)$, nämlich:

$$\left.\begin{aligned} \varphi(q, \alpha)\varphi^+(q', \alpha') + \varphi^+(q', \alpha')\varphi(q, \alpha) &= \delta(q - q')\delta_{\alpha\alpha'} \\ \varphi(q, \alpha)\varphi(q', \alpha') + \varphi(q', \alpha')\varphi(q, \alpha) &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad [4]$$

Die mathematische Formulierung der Diracschen Annahme, dass alle „negative“ Zustände besetzt sind, lautet nun folgendermassen. Man drücke in den Operatoren der zweiten Quantelung $\psi(q, \varepsilon)$ und $\psi^+(q, \varepsilon)$ durch $\varphi(q,\alpha)$ und $\varphi^+(q, \alpha)$ aus und betrachte $\varphi(q, \alpha)$ als quantisierte Wellenfunktion eines Teilchens, welches ein Elektron ($\alpha = 1$) oder ein Positron ($\alpha = 2$) sein kann.

§ 3. Umformung eines quantisierten Operators

Wir wollen die obige Vorschrift auf einen Operator anweden, der (durch ψ und ψ^+ ausgedrückt) auf je ein Teilchen wirkt. Der Bestimmtheit halber sprechen wir dabei vom Energieoperator H. Die Matrix dieses Operators in der gewählten Darstellung sei

$$(q, \varepsilon | H | q', \varepsilon').$$

Die Matrixelemente mit $\varepsilon = \varepsilon'$ bilden den geraden, die mit $\varepsilon \neq \varepsilon'$ den ungeraden Teil des Operators; den ersteren bezeichnen wir mit H_g, den letzteren mit H_u. Der quantisierte Operator H ist von der Form (5):

$$H = \sum_{\varepsilon\varepsilon'} \int\int dq\, dq'\, \psi^+(q, \varepsilon)(q, \varepsilon | H | q', \varepsilon')\psi(q', \varepsilon'). \qquad [5]$$

Wir betrachten zunächst die Glieder mit $\varepsilon = \varepsilon'$, welche den geraden Teil H_g bilden, und setzen

$$\left.\begin{aligned} (q, +1 | H | q', +1) &= (q | H_1 | q') \\ (q', -1 | H | q, -1) &= \overline{(q, -1 | H | q', -1)} = -(q | H_2 | q'). \end{aligned}\right\} \qquad [6]$$

Wir drücken in H_g nach [3] ψ durch φ aus und formen den Ausdruck in der Weise um, dass φ^+ immer links von φ steht. Unter Benutzung der Vertauschungsrelationen [4] und der Bezeichnungen [6] bekommt man

$$H_g = \sum_{\alpha=1}^{2} \int\int dq\, dq'\, \varphi^+(q, \alpha)(q | H_\alpha | q')\varphi(q', \alpha) - \int dq\, (q | H_2 | q). \qquad [7]$$

Das letzte Glied in [7] ist eine negativ unendlich grosse Konstante (unendliche Energie der Elektronen in negativen Zuständen); wir mussen dieses Glied streichen.

Versteht man unter H den Operator T für die kinetische Energie eines Teilchens, so bedeuten H_1 und H_2 die kinetische Energie eines Elektrons, bzw. eines Positrons. Diese Operatoren haben nur positive Eigenwerte; das war auch der unmittelbare Zweck der Diracschen Annahmen.

Den ungeraden Teil H_u des Operators H können wir ohne wesentliche Umformung hinschreiben. Zur Abkürzung setzen wir:

$$\left.\begin{aligned} (q, +1 | H | q', -1) &= (q | U | q') \\ (q, -1 | H | q', +1) &= (q | U^+ | q'). \end{aligned}\right\} \qquad [8]$$

Wir haben dann:

$$\left.\begin{aligned} H_u = \int\int dq\, dq'\, \varphi^+(q, 1)\varphi^+(q', 2)(q | U^+ | q') + \\ + \int\int dq\, dq'\, (q | U | q')\varphi(q, 2)\varphi(q', 1). \end{aligned}\right\} \qquad [9]$$

Der Operator H_u ist zwar mit dem Operator

$$L=(-e)\int dq\,[\varphi^+(q,1)\,\varphi(q,1)-\varphi^+(q,2)\,\varphi(q,2)] \qquad [10]$$

für die Gesamtladung, nicht aber mit dem Operator

$$N=\int dq\,[\varphi^+(q,1)\,\varphi(q,1)+\varphi^+(q,2)\,\varphi(q,2)] \qquad [11]$$

für die Gesamtzahl der Teilchen (Elektronen und Positronen) vertauschbar. Wenn also in der quantisierten Wellengleichung ein Operator vom Typus H_u auftritt, so bewirkt er eine Änderung der Teilchenzahl. Für diese Änderung wird also in der Diracschen Theorie der ungerade Teil des Energieoperators verantwortlich gemacht.

§ 4. Gleichungssystem im Konfigurationsraum

Wir nehmen an, dass keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen besteht, so dass der Energieoperator von der Form $H=H_g+H_u$ ist. Er wirkt auf eine Folge von Funktionen:

$$\varphi_1(q_1,\alpha_1);\ \varphi_2(q_1,\alpha_1;\ q_2,\alpha_2);\ldots\varphi_n(q_1,\alpha_1;\ldots q_n,\alpha_n), \qquad [12]$$

welche in jedem Variablenpaar $q_i\,\alpha_i$ und $q_j\,\alpha_j$ antisymmetrisch sind. Für die Funktionen φ_n bekommt man das Gleichungssystem:

$$\left.\begin{aligned}&[H_{\alpha_1}(q_1)+\ldots+H_{\alpha_n}(q_n)]\,\varphi_n(q_1,\alpha_1;\ldots q_n\alpha_n)-ih\frac{\partial\varphi_n}{\partial t}=\\&=-\sqrt{n(n-1)}\left\{(q_1\,|\,U\,|\,q_2)\,\delta_{1\alpha_1}\delta_{2\alpha_2}\varphi_{n+2}(q_3,\alpha_3;\ldots q_n,\alpha_n)\right\}_{\text{ant.}}-\\&-\sqrt{n(n+1)}\int\int dq\,dq'\,(q'\,|\,U^+\,|\,q)\,\varphi_{n-2}(q,1;\,q',2;\,q_1,\alpha_1;\ldots q_n,\alpha_n).\end{aligned}\right\} \qquad [13]$$

Das Zeichen „ant“ am ersten Glied der rechten Seite soll andeuten dass der betreffende Ausdruck inbezug auf $q_1,\ \alpha_1;\ldots q_n,\ \alpha_n$ zu antisymmetrisieren ist.

Diese Gleichungen verbinden Wellenfunktionen für Teilchenzahlen, die sich um eine gerade Zahl unterscheiden; das ist auch physikalisch verständlich, denn wegen der Erhaltung der Ladung können neue Teilchen nur paarweise (ein Elektron und ein Positron) entstehen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass genau n Teilchen vorhanden sind, ist gleich:

$$w_n=\sum_{\alpha_1\ldots\alpha_n}\int dq_1\ldots dq_n\,|\varphi_n(q_1,\alpha_1;\ldots q_n,\alpha_n)|^2. \qquad [14]$$

Die Summe $\sum_n w_n$ ist zeitlich konstant, wie es auch zu fordern ist.

Hätten wir die Wechselwirkung der Teilchen berücksichtigt, so würde in Gl. [13] zu den Operatoren H_α der „gerade — gerade“ Teil und zum Operator U der „ungerade — gerade“ Teil des Operators der Wechselwirkungsenergie hinzutreten; ausserdem würden neue Glieder auftreten, die von dem „ungerade — ungeraden“ Teil dieses Operators stammen und einer gleichzeitigen ntstehung zweier Teilchenpaare entsprechen würden.

Vom physikalischen Standpunkt sollte man erwarten, dass die die Operatoren U und U^+ enthaltenden Glieder in [13] als eine Störung aufgefasst werden können, welche zu einer (im allgemeinen kleinen) Wahrscheinlichkeit für die Änderung der Teilchenzahl Anlass geben. Leider ist diese Auffassung mathematisch undurchführbar, da dabei Unendlichkeiten (etwa in der Form Spur UU^+) auftreten.

§ 5. Schlussbemerkungen

Die oben erwähnten formalen Schwierigkeiten (fehlende Eichinvarianz und Auftreten von Unendlichkeiten) zeigen, dass eine Durchführung der Diracschen Ideen nicht ohne besondere Kunstgriffe möglich ist, auch wenn man von den begrifflichen Schwierigkeiten der Theorie (Ausfüllung des Raumes mit einer unendlichen Anzahl von Elektronen negativer Energie) ganz absieht. Deshalb ist die Möglichkeit eines Versagens der Theorie trotz der bereits erzielten Erfolge nicht ausgeschlossen.* Das wäre auch nicht verwunderlich. Denn erstens existiert das Problem der negativen Energie auch für Protonen und Neutronen, für welche keine Theorie vorliegt. Zweitens muss man im Auge behalten, dass die Entstehung neuer Elementarteilchen vielleicht schon dem Gebiete angehört, wo die von Bohr hervorgehobenen noch ungelösten Probleme der atomistischen Struktur der elektrischen Ladung die Hauptrolle spielen.

Physiko-Mathematisches Institut
der Akademie der Wissenschaften Leningrad.

Eingegangen
d. 21. XI. 1933.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

1. P. A. M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics, § 79, Oxford 1930.
2. E. Schrödinger, Zur Quantendynamik des Elektrons, Berl. Berichte 1931, p. 63.
3. W. Pauli, Handbuch d. Physik, Bd. 24, T. 1, p. 299 ff., Berlin 1933.
4. W. Heisenberg, Zum Paulischen Ausschliessungsprinzip (Ann. d. Physik [5], 10, p. 888, 1931).
5. V. Fock, Konfigurationsraum und zweite Quantelung, ZS f. Phys. 75, p. 622, 1932.

---

* Nach einer Bemerkung von D. Iwanenko wäre es interessant zu prüfen, ob die Klein-Nishina Formel mit der Diracschen Theorie der negativen Energiezustände in Einklang zu bringen ist.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ФИЗИКА

М. П. БРОНШТЕЙН

О ПРЕДЕЛАХ ПРИМЕНИМОСТИ ФОРМУЛЫ КЛЕЙНА-НИШИНЫ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 2 XII 1933*)

Условие $\lambda >> \frac{e^2}{mc^2}$ для применимости обыкновенного понятия поля (малость сил, связанных с реакцией излучения на электрон, по сравнению с пондеромоторными силами) очевидно, по причине эффекта Допплера, не инвариантно по отношению к преобразованиям Лоренца. В классической электродинамике эта не-инвариантность не приводит ни к чему худому, потому что всегда можно ввести такую систему отсчета, в которой должно быть выполнено условие $\lambda >> \frac{e^2}{mc}$, а именно такую систему отсчета, в которой электрон движется очень медленно по сравнению со скоростью света. Но в области квантовой теории возникает затруднение, потому что там мы можем столкнуться с такими процессами, в которых электрон переходит квантовым скачком от скорости очень малой по сравнению с c к скорости сравнимой с c. С этой трудностью, например, встретился Бор (1) в своем известном рассуждении о границах применимости формулы Клейна-Нишины. Бор сделал гипотезу, что условие $\lambda >> \frac{e^2}{mc^2}$ должно быть применено к той системе отсчета, в которой покоится центр тяжести системы „электрон + фотон". Эта гипотеза приводит к условию $h\nu << \left(\frac{hc}{e^2}\right)^2 mc^2$ для первоначальной системы отсчета, в которой электрон покоился до рассеяния, т. е. формула Клейна-Нишины должна была бы оставаться верной до энергий первичного фотона порядка десятков миллиардов вольт.

Я думаю, что для оценки сил реакции излучения в этом случае можно применить простой аргумент, основанный на принципе соответствия. Заметим сперва, что в классической электродинамике условие $\lambda >> \frac{e^2}{mc^2}$ легко может быть сделано релятистски инвариантным. Теория эффекта Допплера и аберрации показывают, что $\frac{1}{\lambda}$ и $\frac{\mathfrak{n}}{\lambda}$ (где $\mathfrak{n}$ — единичный вектор, параллельный направлению распространения) образуют четырехмерный контравариантный вектор. Величины $\sqrt{1+\left(\frac{p}{mc}\right)^2}$ и $\frac{p}{mc}$, где p есть импульс электрона, тоже образуют такой же вектор. Выражение

$$\frac{1}{\lambda}\left\{\sqrt{1+\left(\frac{p}{mc}\right)^2} - \frac{\mathfrak{n}p}{mc}\right\}$$

поэтому является инвариантом, и вместо $\lambda >> \frac{e^2}{mc^2}$ мы получаем инвариантное соотношение:

$$\lambda >> \frac{e^2}{mc^2}\left\{\sqrt{1+\left(\frac{p}{mc}\right)^2} - \frac{np}{mc}\right\},$$

где λ и n относятся к излучению, испускаемому или поглощаемому электроном.

Это условие может быть перенесено в область квантовой теории по принципу соответствия таким образом, чтобы математическое ожидание правой части неравенства было всегда гораздо меньше, чем λ. В частном случае эффекта Комптона это означает, что промежуточные состояния должны быть представлены как результат суперпозиции состояний с определенным значением p, причем условие приближенной применимости понятия поля должно быть выполнено по отношению к каждому состоянию, входящему в эту суперпозицию с не слишком малым коэфициентом суперпозиции. Для получения нужной оценки достаточно рассмотреть для простоты например только угол рассеяния $\frac{\pi}{2}$. Начальное и конечное состояние дают, как показывает простое вычисление, только ограничение $h\nu << \frac{hc}{e^2}mc^2$. Но если рассмотреть и промежуточные состояния, через которые должен пройти электрон перед тем, как попасть в конечное состояние,* то вычисление дает гораздо более жесткое условие, а именно

$$h\nu << \sqrt{\frac{hc}{2e^2}}mc^2$$

или (для электрона) $h\nu << 10^7$ электрон-вольт.

Оказывается (в противоположность точке зрения, высказанной в римском докладе Бора), что применимость формулы Клейна-Нишины становится весьма сомнительной уже при нескольких миллионах электрон-вольт.

Физико-математический институт АН СССР
им. В. А. Стеклова. Ленинград.

Поступило в редакцию
1 XII 1933.

PHYSIK

ÜBER DIE GÜLTIGKEITSGRENZEN DER FORMEL VON KLEIN-NISHINA

Von M. BRONSTEIN

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 2. XII. 1933*)

Die Bedingung $\lambda >> \frac{e^2}{mc^2}$ für die Anwendbarkeit der gewöhnlichen Feldbegriffe (Kleinheit der mit der Reaktion der Strahlung auf das Elektron verbundenen Kräfte gegen die ponderomotorischen Kräfte) ist offenbar wegen des Dopplereffektes keinerweise gegenüber den Lorentztransfor-

* Промежуточные состояния бывают, как известно, двух родов: а именно те, в которых нет ни одного фотона, и те, в которых первичный фотон присутствует вместе с вторичным (при этом импульс электрона должен быть такой, чтобы был верен закон сохранения импульса). См. напр. Ig. Tamm. ZS. f. Phys., 62, 545, 1930.

mationen invariant. In der klassischen Elektrodynamik ist dieser Umstand ganz harmlos, denn man kann immer ein Bezugssystem einführen, in welchem die Bedingung $\lambda >> \frac{e^2}{mc^2}$ gültig sein soll, nämlich das Bezugssystem, in welchem das Elektron sehr langsam im Vergleich mit der Lichtgeschwindigkeit sich bewegt. Im Gebiet der Quantentheorie lässt uns das aber im Stich, denn wir können auch mit den Prozessen zu tun haben, in denen das Elektron in einem Quantensprung von einer im Vergleich mit c sehr kleinen Geschwindigkeit zu einer mit c vergleichbaren Geschwindigkeit übergeht. Mit dieser Schwierigkeit hatte z. B. Bohr zu tun in seinen Betrachtungen über die Gültigkeitsgrenzen der Klein-Nishinaschen Formel (1). Bohr machte die Hypothese, dass die Bedingung $\lambda >> \frac{e^2}{mc^2}$ in einem Bezugssystem, in welchem der Schwerpunkt des Systems Elektron + Photon ruht, gültig sein soll. Diese Hypothese führt zu der Bedingung

$$h\nu << \left(\frac{hc}{e^2}\right)^2 mc^2$$

für das ursprüngliche System, in welchem das Elektron vor dem Streuungsakt ruhte, d. h. die Klein-Nishinasche Formel bis zu Zehnern Milliarden Elektronen-volt der Energie des einfallenden Photons gültig sein soll.

Ich glaube dass ein einfaches Korrespondenzargument dazu ausreichen kann, um die Reaktionskräfte der Strahlung in diesem Fall abzuschätzen. Bemerken wir zuerst, dass in der klassischen Elektrodynamik die Bedingung $\lambda >> \frac{e^2}{mc^2}$ sehr leicht relativistisch invariant gemacht werden kann. Die Theorie des Dopplereffektes und der Aberration zeigt dass $\frac{1}{\lambda}$ und $\frac{\mathfrak{n}}{\lambda}$ (wo $\mathfrak{n}$ ein der Fortpflanzungsrichtung paralleler Einheitsvektor ist) einen vierdimensionalen kontravarianten Vektor bilden. Einen solchen Vektor bilden auch $\sqrt{1+\left(\frac{\mathfrak{p}}{mc}\right)^2}$ und $\frac{\mathfrak{p}}{mc}$, wo $\mathfrak{p}$ der Elektronenimpuls ist. Der Ausdruck

$$\frac{1}{\lambda}\left\{\sqrt{1+\left(\frac{\mathfrak{p}}{mc}\right)^2} - \frac{\mathfrak{n}\mathfrak{p}}{mc}\right\}$$

ist also invariant, und wir erhalten statt $\lambda >> \frac{e^2}{mc^2}$ die invariante Bedingung

$$\lambda >> \frac{e^2}{mc^2}\left\{\sqrt{1+\left(\frac{\mathfrak{p}}{mc}\right)^2} - \frac{\mathfrak{n}\mathfrak{p}}{mc}\right\},$$

wo λ und $\mathfrak{n}$ sich auf die vom Elektron emittierte oder absorbierte Strahlung beziehen.

Diese Bedingung kann ins Gebiet der Quantentheorie korrrespondenzmässig so übertragen werden, dass der Erwartungswert der rechten Seite immer viel kleiner als λ bleiben soll. Im Spezialfall des Comptoneffektes bedeutet das, dass die Zwischenzustände als Resultat einer Superposition der Zustände mit bestimmtem φ dargestellt werden können und dann die Bedingung der korrespondenzmässigen Anwendbarkeit der Feldbegriffe in jedem in der Superposition mit nicht zu kleinem Koeffizient auftretenden Zustand erfüllt sein soll. Um die notwendige Abschätzung zu erhalten,

genügt es, der Einfachheit halber, z. B. nur den Streuungswinkel $\frac{\pi}{2}$ zu betrachten. Der Anfangs- und der Endzustand geben keine weitere Beschränkung als $h\nu << \frac{hc}{e^2} mc^2$, wie eine einfache Rechnung zeigt. Wenn wir aber auch die Zwischenzustände betrachten, über welche das Elektron passieren muss, um in den Endzustand zu gelangen,* dann ergibt die Rechnung eine viel weiter gehende Beschränkung, nämlich:

$$h\nu << \sqrt{\frac{hc}{2e^2}} mc^2,$$

d. h. (für das Elektron)

$$h\nu << 10^7 \text{ Elektron-Volt.}$$

Es zeigt sich, im Gegensatz zu den im Römischen Vortrag Bohrs geäusserten Ansichten, dass schon bei einigen Millionen Volt die Anwendbarkeit der Klein-Nishinaschen Formel durchaus zweifelhaft ist.

Phys.-Math. Institut
d. Akad. d. Wiss. d. USSR. Leningrad.

Eingegangen
d. 1. XII. 1933.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

1. N. Bohr, Atomic Stability and Conservation Laws, Atti del Convegno di Fisica Nucleare, Roma, 1932, p. 125.
2. Vgl. z. B. Ig. Tamm, ZS. f. Phys. **62**, 545, 1930

---

* Dieser Zwischenzustände gibt es bekanntlich zweierlei Art: es gibt solche in denen kein Photon vorhanden ist, und solche in denen das primäre und das sekundäre Photon gleichzeitig vorhanden sind. Der Impuls des Elektrons muss dabei für die Erhaltung des Gesamtimpulses gewähren (2).

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ФИЗИКА

В. Л. ЛЕВШИН, В. В. АНТОНОВ-РОМАНОВСКИЙ и Д. А. ТУМЕРМАН

О ФОТОГРАФИРОВАНИИ В ИНФРАКРАСНОЙ ЧАСТИ СПЕКТРА ПО МЕТОДУ ТУШЕНИЯ ФОСФОРЕСЦИРУЮЩИХ ЭКРАНОВ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 10 XI 1933*)

Возможность применить явление тушения фосфоресценции инфракрасными лучами была доказана работами Draper, Lommel'я, Dahms'a и др. еще в конце прошлого столетия. Vanino сделал ряд исследований, имевших целью показать практическую пригодность этого метода. Результаты работ названных авторов делали желательным количественное изучение всех сторон явления тушения применительно к целям фотографирования. Работа была проведена на цинковых, цинко-кадмиевых и кальциевых фосфорах.

1. Закон Бунзена-Роско. Фотометрически и фотографически удалось показать, что с точностью приблизительно до 10% тушащее действие определенной световой суммы инфракрасных лучей $L_T = J_T t$ остается неизменным при значительных вариациях J_T и t, если остается неизменным произведение $J_T t$.

В таблице приведены результаты фотографических опытов. В четвертом столбце находятся значения величины μ — уменьшения плотности почернения фотографической пластинки, подвергавшейся действию свечения фосфора частично потушенного инфракрасными лучами, по сравнению с пластинкой, подвергавшейся действию непотушенного фосфора.

t	J_T	$L_T = J_T t$	μ	t	J_T	$L_T = J_T t$	μ
1.0	1.0	1.0	1.10	0.125	1.0	0.125	0.34
0.5	1	0.5	0.82	1.0	0.125	0.125	0.31
1	0.5	0.5	0.90	0.062	1.0	0.062	0.12
0.25	1.0	0.25	0.53	1.0	0.062	0.062	0.22
1.0	0.25	0.25	0.48				

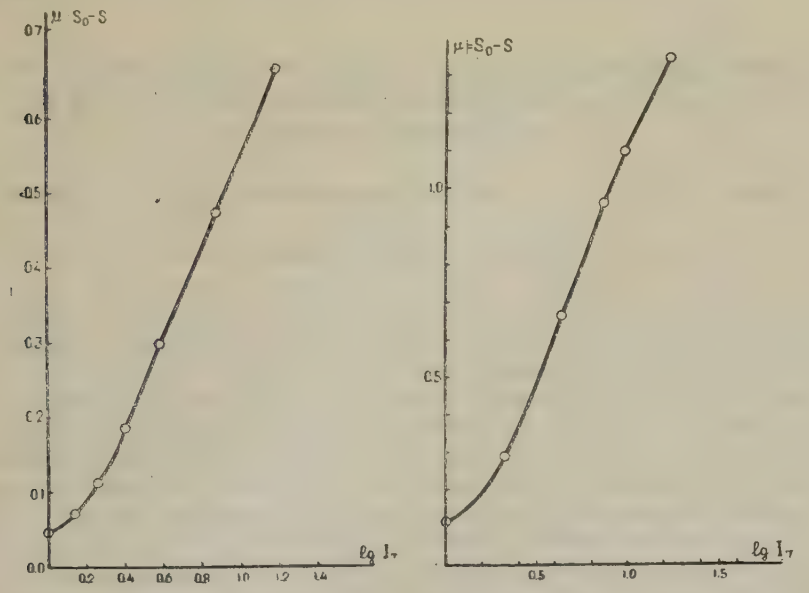
2. На значительном экспериментальном материале показано, что при не слишком больших степенях тушения тушащее действие сводится к уменьшению интенсивности свечения, но не к изменению закона затухания, который для установившихся стадий процесса (спустя 3—5′ по окончании освещения инфракрасными лучами) остается гиперболическим $J = At^{-\alpha}$; α у частично потушенных фосфоров имеет то же значение, как и у фосфоров естественно затухающих.

3. Одинаковое тушащее действие может быть достигнуто при освещении лучами различной длины волны; таким образом действие различных участков спектра не является специфичным. Эффективность действия отдельных участков спектра весьма различна.

Для умеренных степеней тушения достаточно хорошо выполняется формула

$$L_\varphi = Ae^{-K_\lambda L_T},$$

где L_φ — остающаяся в фосфоре световая сумма, L_T — световая сумма тушащих лучей, K_λ — коэфициент тушения являющийся характеристикой чувствительности фосфора к тушащим лучам различной длины волны. Соответствующие кривые K_λ были измерены для четырех цинково-кадмиевых фосфоров. Они имеют сложный характер; значительные величины коэфициента K_λ были наблюдены до $\lambda = 1.5\ \mu$.



4. Непосредственными фотографическими опытами установлено, что кривые величины μ — уменьшения плотности фотографических пластинок подвергавшихся действию фосфоров частично потушенных инфракрасными лучами различной интенсивности $J\varphi$, вычерченные в функции $\lg J_t$, имеют ход совпадающий по форме с обычными кривыми почернения фотографических пластинок. На фигуре приведены кривые μ для двух цинковых фосфоров.

На основании сказанного можно сделать заключение, что передача света и тени при фотографировании по методу тушения фосфоресцирующих экранов будет не хуже, чем при обычном фотографировании. Непосредственные съемки, произведенные в области до 1.5 μ подтвердили это заключение. По своей чувствительности исследовавшийся метод в области до 1.1 μ не уступает методу сенсибилизированных пластин, в области же от 1.1 μ до 1.6 μ является вообще единственным практическим удобным.

Слабой стороной метода тушения является невозможность применения длительных экспозиций (в случае цинковых фосфоров экспозиции не может превышать 50′), что не позволяет производить съемку слабо светящихся объектов. Тонкость получаемого рисунка, вследствие значительной величины светящихся зерен экрана, также оставляет желать дальнейшего совершенствования методики изготовления экранов.

Физический институт
Московского университета.

Поступило в Редакцию
25 X 1933.

PHYSIQUE

DE LA PHOTOGRAPHIE DANS LA PARTIE INFRAROUGE DU SPECTRE SUIVANT LA MÉTHODE D'EXTINCTION D'ÉCRANS PHOSPHORESCENTS

Par. V. L. LEVŠIN, V. V. ANTONOV-ROMANOVSKIJ et L. A. TUMERMAN

(*Présenté par S. Wawilow, membre de l'Académie, le 10. XI. 1933*)

Dès la fin du siècle dernier les travaux de Draper, Lommel, Dahms et autres ont démontré la possibilité de tirer parti du phénomène de l'extinction de la phosphorescence par les rayons infrarouges. De son côté, Vanino a fait une série de recherches pour mettre en évidence l'utilité pratique de cette méthode. Les résultats des dits auteurs faisaient souhaiter une étude quantitative de tous les aspects du phénomène de l'extinction dans ses applications à la photographie. Ce travail a été exécuté avec des phosphores à base de zinc, de zinc avec cadmium et de calcium.

1. Loi de Bunsen-Roscoe. On a réussi à montrer photométriquement et photographiquement qu'à 10% près environ l'effet extincteur d'une certaine somme lumineuse de rayons infrarouges $L_T = J_T t$ reste invariable en présence de variations importantes de J_T et de t, pourvu que le produit $J_T t$ garde une valeur constante.

La table (p 279) met en relief les résultats des expériences photographiques. La quatrième colonne donne les valeurs de μ — diminution de la densité de noircissement de la plaque photographique, exposée à l'émission lumineuse du phosphore partiellement éteint par les rayons infrarouges, par rapport à une plaque ayant subi l'action d'un phospore non éteint.

2. On a fait voir sur des données expérimentales en nombre considérable que sauf pour des stades très avancés de l'extinction l'effet extincteur se réduit à une diminution de l'intensité de l'émission sans altérer aucunement la loi d'extinction, laquelle, pour les stades bien établis du processus (au bout de 3 à 5 min. après cessation de l'illumination par les rayons infrarouges), reste hyperbolique: $J = At^{-\alpha}$; pour les phosphores partiellement éteints, α conserve la même valeur que pour ceux dont l'extinction suit son cours naturel.

t	J_T	$L_T = J_T t$	μ	t	J_T	$L_T = J_T t$	μ
1.0	1.0	1.0	1.0	0.125	1.0	0.125	0.34
0.5	1	0.5	0.82	1.0	0.125	0.125	0.31
1	0.5	0.5	0.90	0.062	1.0	0.062	0.12
0.25	1.0	0.25	0.53	1.0	0.062	0.062	0.22
1.0	0.25	0.25	0.48				

3. Le même effet d'extinction peut être obtenu sous l'influence d'illumination par des rayons de différentes longueurs d'onde; l'action exercée par telle ou telle autre région du spectre n'est donc pas spécifique. D'autre part, l'intensité de l'effet diffère grandement suivant la région du spectre.

Pour les degrés d'extinction modérés la formule

$$L_\varphi = Ae^{-K_\lambda L_T}$$

se vérifie assez bien, où L_φ indique la somme lumineuse restant dans le phosphore, L_T la somme lumineuse des rayons extincteurs, K_λ le coefficient d'extinction, caractéristique de la sensibilité du phosphore aux rayons extincteurs de différentes longueurs d'onde. Les courbes des valeurs correspondantes de K_λ furent mesurées pour quatre phosphores de zinc-cadmium. Elles présentent un caractère compliqué; des valeurs considérables du coefficient K_λ ont été observées jusqu'à λ 1.5 μ.

4. On a établi au moyen d'expériences photographiques directes que les courbes des valeurs de μ — décroissance de la densité des plaques photographiques ayant subi l'action des phosphores partiellement éteints par des rayons infrarouges d'intensité diverse J_T tracées en fonction de J_T, ont une marche tout-à-fait conforme à celle des courbes ordinaires de noircissement des plaques photographiques. La figure (p. 277) donne les courbes de μ pour deux phosphore de zinc.

Il y a donc lieu de conclure de tout ce qui précède qu'en photographiant par la méthode de l'extinction d'écrans phosphorescents on peut rendre la lumière et l'ombre pas plus mal qu'avec la photographie ordinaire. Des épreuves prises directement dans la région s'étendant jusqu'à 1. 5 μ ont confirmé cette conclusion. Comme sensibilité, la méthode étudiée ne cède en rien dans la région jusqu'à 1.1 μ à la méthode des plaques sensibilisées, tandis que pour la région de 1.1 μ à 1.6 μ c'est encore la seule méthode pratiquement commode.

Le côté faible de la méthode de l'extinction est dans l'impossibilité des longues expositions (pour les phosphores de zinc la durée de l'exposition ne saurait dépasser 50 min.) ce qui ne permet pas de photographier des objets faiblement lumineux. De même, la finesse du dessin obtenu, étant donnée la grosseur des grains lumineux de l'écran, laisse à désirer un perfectionnement ultérieur des procédés de confectionnement des écrans.

Institut de Physique de
l'Université de Moscou.

Manuscrit reçu
le 25. X. 1933

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ФИЗИКА

Н. А. ПРИЛЕЖАЕВА.

ТУШЕНИЕ АТОМНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ТАЛЛИЯ ПОСТОРОННИМИ ГАЗАМИ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 12 XI 1933)

Исследования по тушению атомной флуоресценции производились до последнего времени только с атомами Na и Hg. В настоящей работе эти измерения распространяются на атомную флуоресценцию таллия, возникающую при фотодиссоциации молекул TlJ.

Возбужденный атом таллия представляет то затруднение, что с уровня ($^2S_{1/2}$ могут испускаться 2 линии — 3776 Å ($^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$) и 5351 Å ($^2S_{1/2}\,{}^2P_{3/2}$). Измерения были произведены только для зеленой линии 5351 Å. Однако, эффективность тушения должна быть одинаковой для обеих линий, так как вероятности переходов сохраняются, как известно, и при прибавлении постороннего газа. Это же, впрочем, было показано и независимо несколькими контрольными снимками.

Измерения производились следующим образом: кварцевый сосуд с TlJ поддерживался при температуре в 400° C ($p = 0.3$ *мм*.). Давление прибавляемых тушащих газов менялось от 0 до 500 *мм* и измерялось ртутным манометром. Убывание интенсивности зеленой линии 5351 Å измерялось визуально (Stufenphotometer Zeiss'a).

Источником возбуждающего света служила искра между электродами из различных металлов. Варьируя таким образом возбуждающие длины волн, можно было менять скорость образующихся при диссоциации атомов Tl* и исследовать ее влияние на эффективное сечение.

Измерения производились с N_2, O_2, CO, CO_2, H_2, H_2O и A.

В таблице 1 приведены соответствующие эффективные сечения, вычисленные по обычному методу (1). В таблице приведена кроме того эффективность тушения ε (отношение эффективного сечения к газкинетическому, $\varepsilon = q$ kin) зависимость ε от относительной скорости и наиболее вероятный процесс, которому может быть приписано тушение.

Таблица 1

Тушение атомов Tl * посторонними газами

Тушащий газ	q_{eff} cm^2	ε	ε с возрастанием скорости	Процесс
N_2 . . .	$0.75.10^{-15}$	0.29	Не меняется	Столкновение 2-го рода
O_2 . . .	3.4	1.67	Убывает	Реакция
CO . . .	1.7	0.48	Не меняется	Столкновение 2-го рода
CO_2 . .	2.5	0.56	Возрастает	Реакция
H_2 . . .	0.00	0.00	—	—
H_2O . .	1.2	0.39	Не меняется	Столкновение 2-го рода
A . . .	0.27	0.07	Не меняется	Столкновение 2-го рода

Укажем прежде всего на отсутствие какого бы то ни было тушения водородом. Даже при давлениях порядка 500 *мм* и выше интенсивность флуоресценции практически совершенно не ослаблена. Это является довольно странным, особенно если принять во внимание высокую эффективность H_2 при тушении флуоресценции Na и Hg (2,4). Вероятно, это обусловлено какими то особенностями процесса взаимодействия.

Как видно далее из данных таблицы 1 эффективность тушения выше всего тогда, когда между возбужденным атомом таллия и тушащим газом возможна реакция. Таковы случаи O_2 и CO_2, где процесс взаимодействия следует, повидимому, рассматривать как реакцию по схеме:

$$Tl^* + O_2 \quad TlO + O \qquad [1]$$
$$Tl^* + CO_2 \; TlO + CO \qquad [2]$$

Энергия образования TlO будет при этом соответственно 1.8 и 1.7 V, значения хорошо согласующиеся между собой.

Ярко выраженная зависимость E от скорости Tl^*, наблюдаемая в этих же двух случаях, объясняется следующим образом: переход системы из начального состояния ($Tl^* + O_2$, $Tl^* + CO_2$) в конечное ($TlO + O$, $TlO + CO$) происходит с отличной от нуля вероятностью только в непосредственной близости точки пересечения потенциальных кривых этих состояний. Возрастание этой вероятности с возрастанием относительной кинетической энергии столкнувшихся частиц ($Tl^* + CO_2$) свидетельствует о значительной энергии активации данного процесса, т. е. о том, что точка пересечения лежит значительно выше горизонтальной части потенциальных кривых.

Обратное, т. е. убывание ε с возрастанием скорости ($Tl^* + O_2$) указывает, что энергия активации близка к нулю и что точка пересечения лежит на горизонтальной части кривых потенциальной энергии.

Наконец, данные таблицы 1 дают возможность выяснить вопрос, связанный с переходом электронной энергии в колебательную при столкновениях 2-го рода. А именно, известно, что при тушении флуоресценции Hg наиболее эффективными оказываются те молекулы, первый колебательный квант которых близок к разности уровней $^3P_1$ и $^3P_0$ (напр. NO, C_4H_{10}) (2). Оставалось выяснить, не будет ли иметь место резонанс и соответственно большая эффективность и при возбуждении более высоких колебательных уравней. Произведенные для Na^* вычисления (3) не дали определенного результата. Случай таллия показывает, что такого резонанса повидимому нет. В таблице 2 сопоставлены энергии колебательных уровней E_v'' H_2, N_2 и CO, наиболее близкие к энергии возбуждения таллия (E), разность $\Delta = (E - E_v'')$ и эффективность тушения ε. Никакого резо-

Таблица 2

Газ	E_v'' KCal	Δ	ε
N_2	76.9	+1.7	0.29
H_2	74.2	—1.0	0.00
CO	77.0	+1.8	0.48

нансного эффекта не наблюдается.

Лаборатория фотохимии
Гос. оптического института. Ленинград.

Поступило в Редакцию
22 X 1933.

THE QUENCHING OF ATOMIC THALLIUM FLUORESCENCE BY FOREIGN GASES

By N. PRILEŽAJEVA

(*Communicated by S. I. Wawilow, Member of the Academy, 12. XI. 1933*).

Up to this time investigations of the quenching of atomic fluorescence have been exclusively concerned with the Na and the Hg atoms. In the present work they are extended to the atomic fluorescence of thallium emitted at the photodissociation of the TlJ vapour. With the excited Tl atom the complication arises that two lines emerge from the level $^2S_{1/2}$. These are the ultra-violet line 3776 Å ($^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$) and the green one 5351 Å ($^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$). The present measurements were concerned exclusively with the green line 5351 Å. The quenching efficiency, however, is expected to be the same, as the transition probabilities do not alter with the addition of the foreign gas. This by the by was proved independently by certain control photograms.

The experimental procedure and apparatus were the following: a quartz tube with the TlJ salt was kept at a temperature of 400°C ($p = 0.3$ *mm*). The pressure of the quenching gases could be varied from 0 to 500 *mm* and was measured manometrically. The decrease of intensity of the green line 5351 Å was measured by a stufenphotometer of Zeiss. The source of light used was a condensed spark between the electrodes of various metals. This afforded the possibility to vary the velocity of the excited Tl atoms and to detect its influence upon the effective cross-section. Measurements were taken with N_2, O_2, CO, CO_2, H_2, H_2O and A.

In table 1 the effective cross-sections computed by the usual method (1) are given. The table contains also the quenching efficiency ε (ratio of effective cross-sections to gaskinetic ones), its dependence on the relative velocity and the most probable process to be made responsible for the quenching.

Table 1

The quenching of thallium atoms by foreign gases

Quenching gas	q_{eff} cm^2	ε	ε with increasing velocity	Process
N_2 . . .	$0.75.10^{-15}$	0.29	Does not change	Collision of the 2-nd kind
O_2 . . .	3.4	1.67	Decreases	Reaction
CO . . .	1.7	0.48	Does not change	Collision of the 2-nd kind
CO_2 . .	2.5	0.56	Increases	Reaction
H_2 . . .	0.00	0.00	—	?
H_2O . .	1.2	0.39	Does not change	Collision of the 2-nd kind
A . . .	0.27	0.07	Does not change	Collision of the 2-nd kind

At first we must mark the complete absence of quenching by hydrogen. At pressures of 500 *mm* and more the green fluorescence bundle practically shows no decrease of intensity at all. This seems to be very

strange, especially when we consider the great efficiency of H_2 in quenching the Na and the Hg fluorescence (4). This may possibly be caused by some peculiarities in the interaction process.

Table 1 further shows that efficiency is greatest when a reaction is possible between the Tl* atom and the quenching gas. Such is the case for O_2 and CO_2, where the interaction processes are assumed to be:

$$Tl^* + O_2 \rightarrow TlO + O \quad [1]$$
$$Tl^* + CO_2 \rightarrow TlO + CO \quad [2]$$

For the heat of formation of TlO we have then respectively 1.8 and 1.7 V values, which stand in good agreement to each other.

A marked dependence on the velocity, observed in these two cases, can be explained in the following manner: the transition of the system from the initial state to the final state ($TlO + O$, $TlO + CO$) takes place with a probability differing from zero only in the nearest proximity of the intersection point of their potential energy curves. The increase of this probability in proportion with the increase of the translational energy ($Tl^* + CO_2$) shows that a noticeable energy of activation exists and that the intersection point lies much higher than the initial energy level.

The decrease of ε with the increase of velocity ($Tl^* + O_2$), proves on the contrary that the activation energy is near zero and that the intersection point lies on the horizontal part of the potential curves.

The values of table 1 permit us finally to settle a question connected with the interchange of electronic and vibrational energy in collisions of the second kind. It is known that in quenching the Hg fluorescence the molecules whose first vibrational quanta are near the energy difference of the levels $^3P_1$ and $^3P_0$ (NO, C_4H_{10}) are the most effective (2). There remained to be decided if higher vibrational levels could also be excited in such resonance manner and with the same efficiency. The calculations made in the case of Na gave no definite results (3). The case of Tl seems to indicate, that such a resonance does not take place.

Table 2

Gas	Ev' KCal	Δ	ε
N_2	76.9	+1.7	0.29
H_2	74.2	—1.0	0.00
CO	77.0	+1.8	0.48

Table 2 gives the vibrational energies of N_2, H_2, and CO nearest to the excitation of Tl* (75.2 KCal), their difference Δ, and the quenching efficiency ε.

No resonance effect is to be observed.

Photochemical Laboratory
of the Optical Institute. Leningrad.

Received
22. X. 1933.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. N. Prileshajewa, Sow. Phys., 2, 351 (1932).
2. M. Zemansky, loc. cit. S. Bates, J. Am. Chem. Soc., **54**, 564 (1933).
3. B. Kisilbasch, V. Kondratjew, A. Leipunsky, Sow. Phys., **2**, 201 (1932).
4 J. Winans, ZS. Phys., **60**, 631 (1930).

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ХИМИЯ

А. А. ГРИНБЕРГ и Б. В. ПТИЦЫН.

ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ.

(*Представлено академиком Н. С. Курнаковым 3 X 1933*)

Известно, что соединения двухвалентной платины во многих отношениях являются аналогами этиленовых углеводородов.

Настоящее исследование было предпринято с целью выяснить применимость к соединениям двухвалентной платины известной реакции Вагнера, характерной для олефинов.

Оказалось, что производные Pt^{II} действительно могут быть количественно окисляемы $KMnO_4$ в сернокислом растворе, причем реакция

$$R - Pt + H_2O + O = R - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{Pt^{IV}}}}},$$

течет по схеме: где R — совокупность 4-х групп, координированных около центрального платинового атома. При этой реакции образуются гидроксосоединения четырехвалентной платины. В ряде случаев нам удалось экспериментально подтвердить приведенный механизм окисления, выделить гидроксосоли и установить их состав путем анализа. OH-группы, связанные с атомом Pt^{IV}, способны при действии кислот легко замещаться соответствующими кислотными остатками, что и является источником богатых синтетических возможностей. Некоторые производные двухвалентной платины могут окисляться $KMnO_4$ также в нейтральном растворе. В общем, легкость окисления соединений двухвалентной платины зависит от природы групп, координированных около центрального атома Pt^{II}. Так например, $[Pt4NH_3]Cl_2$ окисляется значительно легче, чем $K_2[PtCl_4]$. Это обстоятельство отчетливо обнаруживается в явлении миграции OH-групп, которое имеет место при прибавлении $[Pt4NH_3]Cl_2$ к водному раствору $K_2[PtCl_4(OH)_2]$.

Реакция окисления платосоединений перманганатом дает нам точный метод количественного определения двухвалентной платины, который вполне применим также в присутствии двухвалентного палладия, трехвалентного родия и других металлов не окисляемых $KMnO_4$. Титрование можно вести как визуально так и потенциометрически. Во втором случае переход Pt^{II} в Pt^{IV} отмечается резким скачком потенциала, достигающим 250 mV.

Результаты, полученные путем визуального титрования, сопоставлены в прилагаемой таблице.

Полученные данные побудили нас обратить внимание на ряд проблем аналитической химии платиновых металлов и, в частности, на

разработку методов объемного определения платиновых металлов при совместном их присутствии. Нами разработаны следующие объемные методы:

1. Метод объемного определения трехвалентного иридия путем потенциометрического титрования $KMnO_4$. Этот метод может быть применяем как для случаев, когда в растворе присутствует только Ir^{III}, так и в присутствии: а) Rh^{III}, в) Ir^{IV}, с) Pt^{IV}, д) Fe^{III} и е) Fe^{II}.

2. Метод объемного определения четырехвалентного иридия путем потенциометрического титрования солью Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$. Этот метод пригоден также в присутствии: а) Ir^{III}, в) Pt^{IV}, с) Rh^{III} и д) Fe^{III}.

3. Метод объемного определения четырехвалетной платины посредством количественного восстановления до Pt^{II} солянокислым раствором Cu_2Cl_2 с последующим дифференциальным потенциометрическим титрованием $KMnO_4$. Это последнее титрование должно вестись в токе CO_2 и в присутствии избытка $MnSO_4$.

4. Метод одновременного определения Pt^{II} и Ir^{III} посредством потенциометрического титрования $KMnO_4$.

Присутствие четырехвалентного Ir в титруемом растворе не влияет на результат. Pt^{II} и Ir^{III} окисляются одновременно, и на кривой титрования мы обнаруживаем один скачек потенциала, отвечающий сумме Pt^{II} и Ir^{III}. Из всего вышеизложенного ясно, что мы можем определять отдельно Ir^{III} и Ir^{IV}, а также и сумму их путем предварительного восстановления Ir^{IV} солью Мора с последующим титрованием $KMnO_4$.

При титровании Ir^{III} $KMnO_4$ наблюдается скачек потенциала порядка 200 mV. Присутствие в растворе Rh^{III} (в виде иона $[RhCl_6]'''$), Pt^{IV} (в виде иона $[PtCl_6]''$ и $Fe^{\cdots}$ практически не влияет ни на положение, ни на величину скачка потенциала. Если в титруемом растворе содержится также $Fe^{\cdot\cdot}$, то на кривой титрования мы обнаруживаем два скачка потенциала: один, отвечающий переходу $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdots}$ (порядка 80 mV), и другой, отвечающий переходу $Ir^{III} \rightarrow Ir^{IV}$ (порядка 300 mV).

$[IrCl_6]''$ может быть оттитрован солью Мора также и визуально, правда, с несколько меньшей точностью. При титровании $[IrCl_6]''$ солью Мора присутствие $[PtCl_6]''$, $[RhCl_6]'''$, $[IrCl_6]'''$, или $Fe^{\cdots}$ не влияет на результат, и мы замечаем лишь один скачек потенциала порядка 90 mV.

Весьма интересным является то обстоятельство, что комбинация Fe^{II} — Ir^{III} допускает дифференциальное титрование с помощью $KMnO_4$, в то время как при титровании комбинации Fe^{II} — Pt^{II} наблюдается лишь один скачек потенциала, отвечающий сумме обоих металлов.

В литературе мы встречаем некоторые указания на применение объемных методов к металлам платиновой группы. В 1899 г. Петерсон (1) предложил иодометрический метод определения Pt^{IV}. Е. Мюллер (2) титровал Pt^{IV} посредством $TiCl_3$, $SnCl_2$ и Cu_2Cl_2. С помощью Cu_2Cl_2 он получил превосходные результаты, но этот метод является несколько сложным в том отношении, что титрование приходится вести в токе азота и, кроме того, титр Cu_2Cl_2 весьма неустойчив. В последнее время мы познакомились с работами О. Штеллинга и Е. Огавы, к сожалению, опубликованными в мало доступных журналах. Мы могли составить себе представление об этих работах лишь на основании коротких рефератов в „Abstracts“. Штеллинг (3) титровал Pt^{II} в солянокислом растворе посредством $KBrO_3$ и $KMnO_4$. В этом последнем случае приходилось вводить эмпирическую поправку на окисление HCl. Попытки Штеллинга выработать количественный метод восстановления Pt^{IV} в Pt^{II} не увенчались успехом.

Что касается работы Огавы (4) то, насколько мы могли судить по реферату, напечатанному в „Abstracts“, он применял для восстановления $[IrCl_6]''$ в $[IrCl_6]'''$ тот же реактив, что и мы, а именно ионы двухвалентного Fe, предлагавшиеся для этой цели уже значительно раньше (5). Подробности применявшегося им метода нам, однако, не ясны. В качестве объемного метода определения четырехвалентной Pt Огава пользовался методом иодометрического титрования, предложенным Петерсоном. Согласно нашим наблюдениям, этот метод не дает достаточно точных результатов. В качестве примера можно привести результаты определений Pt^{IV} по этому методу в растворах $[PtCl_6]K_2$: Теоретический % Pt — 40.16; найдено — 42.07; 41.06; 38.17; 40.74; 37.25.

По мнению Петерсона, в основе этого метода лежит следующая реакция: $PtCJ_4 + 4KI + 2Na_2S_2O_3 = PtJ_2 + 4KCl + Na_2S_4O_6 + 2NaJ$. Наши наблюдения не смогли этого подтвердить. Реакция эта несомненно значительно сложнее. При нагревании $K_2[PtCl_6]$ или $H_2[PtCl_6]$ с KI выделения свободного иода не удается констатировать ни с помощью крахмала ни с помощью бензола. Иод начинает выделяться лишь через несколько часов. При потенциометрическом титровании раствора $H_2[PtI_6]$ посредством $Na_2S_2O_3$ скачка потенциала на кривой обнаружить не удается, хотя система $J_2 — Na_2S_2O_3$ характеризуется отчетливым скачком потенциала. В противоположность этому $[IrCl_6]''$ может быть оттитрован иодометрически, как то указывают Ву и Иост (6). В этом случае в растворе действительно может быть констатировано присутствие иода, выделяемого Ir^{IV}.

В настоящее время мы заняты разработкой объемного метода определения Pt^{IV} в присутствии иридия. В случае удачи проблема объемного определения платины и иридия будет решена для любых комбинаций валентности обоих металлов.*

Институт платины
Академии Наук.
Ленинград.

Поступило в Редакцию
1 X 1933.

CHEMIE

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES DE DOSAGE DES MÉTAUX DU GROUPE DU PLATINE

Par A. GRÜNBERG et B. PTICYN

(*Présenté par N. Kurnakov, de l'Académie, le 3 X. 1933*)

On sait que les composés du platine divalent sont sous divers rapports analogues aux dérivés éthyléniques. Le présent travail fut entrepris pour vérifier l'applicabilité aux dérivés du platine divalent de la réaction bien connue de Wagner, caractéristique pour la classe des oléfines. Nous avons réussi à établir que les composés platineux peuvent être, en effet, oxydés par $KMnO_4$ en solution d'acide sulfurique exactement d'après l'équation:

$$R — Pt^{II} + H_2O + O \qquad R — \overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle OH}{Pt^{IV}}}$$

* Экспериментальные данные см. во французском тексте.

R représentant ici l'ensemble de quatre groupes d'atomes coordonnés autour de l'atome du platine. C'est ainsi que les hydroxosels du platine quadrivalent se forment au cours de cette réaction. Le mécanisme indiqué de l'oxydation a été confirmé par plusieurs expériences. Dans certains cas nous avons réussi à isoler ces hydroxosels sous forme solide et à en établir la constitution par voie d'analyse complète.

Les OH-groupes attachés à l'atome du Pt^{IV} sont facilement remplaçables par des restes acides quelconques sous l'action d'acides correspondants et ce fait nous offre de nouvelles possibilités de synthèse. Quelques représentants des composés platineux peuvent aussi être oxydés par le permanganate en solution neutre. En général, on peut constater que l'oxydation de composés renfermant des groupes différents coordonnés autour de l'atome central de Pt^{II} s'opère avec différents degrés de facilité. Par exemple, $[Pt4NH_3]Cl_2$ est oxydé beaucoup plus facilement que $K_2[PtCl_4]$ et cette relation se manifeste avec évidence dans la migration des groupes OH qui se produit quand on ajoute $[Pt4NH_3]Cl_2$ à la solution aqueuse de $K_2[PtCl_4(OH)_2]$.

La réaction des composés platineux avec $KMnO_4$ fournit une méthode quantitative exacte qui permet le dosage du platine divalent *per se* ainsi qu'en présence du palladium divalent, du rhodium trivalent et d'autres métaux inoxydables par $KMnO_4$. La titration peut être effectuée visuellement et aussi par voie potentiométrique. Dans le dernier cas le point de transformation complète de Pt^{II} en Pt^{IV} est indiqué par un saut du potentiel atteignant 250 mV.

La table ci-jointe (p. 289) réunit les résultats obtenus par titration visuelle.

Ces résultats ont attiré notre attention sur quelques problèmes cardinaux de la chimie analytique des métaux du groupe du platine et notamment sur les méthodes volumétriques permettant de les doser les uns en présence des autres.

Nous avons élaboré les méthodes volumétriques qui suivent:

I. Dosage volumétrique de l'iridium trivalent par titration potentiométrique aves $KMnO_4$. Cette méthode peut être pratiquée pour l'iridium seul aussi bien qu'en présence de a/Rh^{III}, b/Ir^{IV}, c/Pt^{IV}, d/Fe^{III}, et e/Fe^{II}.

II. Dosage volumétrique de l'iridium quadrivalent par titration potentiométrique aves le sel de Mohr $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$. Cette méthode s'applique non seulement au dosage de l'iridium pris isolément, mais aussi en présence de a/Ir^{III}, b/Pt^{IV}, c/Rh^{III} et d/Fe^{III}.

III. Dosage du platine quadrivalent par voie de réduction quantitative à l'état de Pt^{II} à l'aide d'une solution hydrochlorique de Cu_2Cl_2 suivie de titration potentiométrique différentielle avec $KMnO_4$. Cette dernière titration doit être exécutée dans un courant d'acide carbonique et en présense de $MnSO_4$.

IV. Dosage simultané de Pt^{II} et Ir^{III} par titration potentiométrique avec $KMnO_4$.

La présence d'iridium quadrivalent dans la solution à titrer n'influence pas le résultat. Pt^{II} et Ir^{III} sont oxydés simultanément: dans le diagramme on observe un seul saut de potentiel correspondant à la somme de Pt^{II} et Ir^{III}. Il est évident que nous pouvons doser Ir^{III} et Ir^{IV} partiellement ou totalement après réduction préalable de l'iridium quadrivalent avec le sel de Mohr et titration subséquente par $KMnO_4$.

En titrant Ir^{III} avec $KMnO_4$ on observe un saut de potentiel d'environ 200 mV. La présence dans la solution de Rh^{III} (sous forme d'ion $[RhCl_6]'''$),

de Pt^{IV} (sous forme de $[PtCl_6]''$) ou de Fe''' n'influence pratiquement le saut de potentiel ni en position, ni en grandeur. Si la solution à titrer contient aussi Fe'', on obtient sur le diagramme deux sauts de potentiel dont l'un correspond à la transformation $Fe'' \rightarrow Fe'''$ (80 mV environ) et l'autre à celle de $Ir^{III} \rightarrow Ir^{IV}$ (300 mV en viron).

La titration d'$[IrCl_6]''$ par le sel de Mohr peut aussi être exécutée visuellement, mais avec une précision sensiblement moindre.

Lorsqu'on titre $[IrCl_6]''$ avec le sel de Mohr, la présence de $[PtCl_6]''$ $[RhCl_6]'''$, $[IrCl_6]'''$ ou de Fe''' n'influence par le résultat et l'on observe un seul saut de potentiel (90 mV environ).

Il est à remarquer que la combinaison $Fe^{II} — Ir^{III}$ peut être titrée différentiellement avec $KMnO_4$, tandis que celle de $Fe^{II} — Pt^{II}$ ne donne qu'un seul saut de potentiel correspondant à la somme de ces deux métaux.

En examinant la littérature de la question on peut y trouver quelques indications concernant les méthodes volumétriques applicables aux métaux du groupe du platine.

C'est en 1899 que Peterson à proposé sa méthode de titration iodométrique de Pt^{IV} (1).

E. Müller (2) a titré Pt^{IV} avec $TiCl_3$, $SnCl_2$ et Cu_2Cl_2. Avec Cu_2Cl_2 il a obtenu des résultats tout à fait satisfaisants, mais cette méthode est un peu compliquée, parce qu'il faut titrer dans un courant d'azote et le titre de Cu_2Cl_2 est extrêmement instable. Enfin, tout récemment nous avons eu connaissance des travaux de O. Stelling et de E. Ogawa, publiés dans des revues qui, malheureusement, ne sont pas à notre disposition. Nous en avons lu seulement de brefs résumés dans les „Abstracts". Stelling (3) a titré Pt^{II} en solution hydrochlorique avec $KBrO_3$ et $KMnO_4$. Dans le dernier cas il était obligé de faire usage d'une correction empirique correspondant à l'oxydation de HCl. Les tentatives de Stelling pour élaborer une méthode de réduction quantitative de Pt^{IV} en Pt^{II} n'ont pas réussi.

Quant au travail d'Ogawa (4), autant que nous pouvons en juger d'après le résumé donné dans les „Abstracts", il a employé pour la réduction de $[IrCl_6]''$ en $[IrCl_6]'''$ le même réactif que nous, c'est-à-dire les ions de Fe bivalent, proposé à cet effet depuis longtemps (5). Mais les détails de sa méthode ne nous sont pas clairs. Pour le dosage volumétrique du platine quadrivalent Ogawa a employé la titration iodométrique indiquée par Peterson. Pour notre part nous avons également essayé cette dernière méthode, mais les résultats obtenus ne sont pas suffisamment exacts. Par exemple, nous avonc dosé à l'aide de cette méthode le Pt^{IV} en solution de $K_2[PtCl_6]$. Les résultats obtenus sont comme suit: pourcentage de Pt théorique: 40.16; pourcentage observé: 42.07; 41.06; 38.17; 40.74; 37.25.

D'aprés Peterson, cette titration iodométrique est fondée sur la réaction: $PtCl_4 + 4KJ + 2Na_2S_2O_3 = PtJ_2 + 4KCl + 2\,NaJ + Na_2S_4O_6$.

Nos expériences n'ont pas confirmé pareil mécanisme. La réaction est beaucoup plus compliquée. Lorsqu'on chauffe $K_2[PtCl_6]$ ou $H_2[PtCl_6]$ avec du KJ, on ne peut constater la présence d'iode libre ni avec l'amidon, ni par le benzène. L'iode commence à se dégager après quelques heures seulement. Si l'on titre la solution de $H_2[PtJ_6]$ avec $Na_2S_2O_3$ potentiométriquement, on ne peut observer aucun saut de potentiel, bien que le système $J_2 — — Na_2S_2O_3$ soit marqué par un saut assez considérable.

Au contraire, $[IrCl_6]''$ peut être titré iodométriquement selon les indications de Woo et Jost [6] et cette réaction est réellement accompagnée de présence en solution d'iode mis en liberté par Ir^{IV}.

A l'heure actuelle nous achevons nos expériences sur le dosage du Pt^{IV} en présence d'iridium. Ces expériences terminées, nous aurons la solution du problème du dosage volumétrique de Pt et d'Ir pour toutes les combinaisons de valences de ces deux métaux.

DONNÉES EXPÉRIMENTALES

1. Titration visuelle des composés du platine bivalent avec $KMnO_4$.

Formule	Pourcentage de Pt théorique	observé
K_2 [$PtCl_4$]	46.99	47.04
[$Pt4NH_3$]Cl_2	58.42	58.74
[$Pt2NH_3Cl_2$] cis	65.04	65.91
[$Pt2NH_3Cl_2$] trans	65.04	64.83
[$Pt4NH_3$] [$PtCl_4$]	65.04	65.01
[$Pt4NH_3$] [$PtNH_3Cl_3$]$_2$	65.04	65.29
[$Pd4NH_3$] [$PtCl_4$]	38.15	38.19
[$Pt4NH_3$] [$RhAcCl_3$]*	33.39	33.42
[$Pt4NH_3$] [$RhNH_3Cl_5$]	34.82	35.17
[Ni3en] [$PtCl_4$]	33.91	34.06

2. Titration potentiométrique d'[$IrCl$]$'''$ par $KMnO_4$.

Saut de potentiel $Ir^{III} \rightarrow Ir^{IV}$ — 200 mV.
Calculé: 36.92% Ir. Observé 37.17% Ir.

3. Titration potentiométrique d'[$IrCl_6$]$'''$ par $KMnO_4$ en présence de [$RhCl_6$]$'''$

Saut $Ir^{III} \rightarrow Ir^{IV}$ — 220 mV.
Calculé: 36.92% Ir. Observé 37.24% Ir.

4. Titration potentiométrique d'[$IrCl_6$]$'''$ par $KMnO_4$ en présence de $PtCl_6$]$''$.

Saut $Ir^{III} \rightarrow Ir^{IV}$ — 180 mV.
Calculé: 36.92% Ir. Observé: 36.98% Ir.

5. Titration potentiométrique du mélange [$IrCl_6$]$'''$ et $Fe^{\cdot\cdot}$ par $KMnO_4$:

Saut $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$ 80 mV.
$Ir^{III} \rightarrow Ir^{IV}$ 300 mV.
Calculé: 39.90% Ir. Observé: 39.72% Ir.

6. Titration potentiométrique d' [$IrCl_6$]$''$ avec le sel de Mohr

Saut $Ir^{IV} \rightarrow Ir^{III}$ — 100 mV.
Calculé: 39.90% Ir. Observé: 39.81% Ir.

7. Titration potentiométrique d' [$IrCl_6$]$''$ avec le sel de Mohr en présence de [$PtCl_6$]$''$

Saut $Ir^{IV} \rightarrow Ir^{III}$ — 90 mV.
Calculé: 39.90% Ir. Observé: 39.79% Ir.

8. Titration potentiométrique d'[$IrCl_6$]$''$ avec le sel de Mohr en présence de [$RhCl_6$]$'''$

Saut $Ir^{IV} \rightarrow Ir^{III}$ — 90 mV.
Calculé: 43.71% Ir. Observé: 43.44% Ir.

* Ac = acetonitrile.

9. Dosage du Pt^{IV} réduit par $H[CuCl_2]$. On titre avec $KMnO_4$ le mélange de $[PtCl_4]''$ et Cu.

Saut $Cu^{I} \rightarrow Cu^{II}$ 65 mV.
Saut $Pt^{II} \rightarrow Pt^{IV}$ 500 mV.

Calculé: 43.97% Pt. Observé: 43.99% Pt.

10. Titration potentiométrique du mélange $[PtCl_4]''$ et $[IrCl_6]'''$ avec $KMnO_4$.

Saut $(Ir^{III} + Pt^{II}) \rightarrow (Ir^{IV} + Pt^{IV})$ — 130 mV.
Calculé pour la somme $Ir^{III} + Pt^{II}$: 15.42 cm^3 $KMnO_4$.
Observé: . . . . . 15.45 „ „

Institut du platine
de l'Academie des Sciences.
Leningrad.

Manuscrit reçu
le 1. X. 1933.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE

1. H. Peterson, Anorg. Chem. **19** (1899), 61.
2. E. Müller, Z. analyt. Chem. **89** (1932), 399, Z. Elektrochem. 36 (1930), 220.
3. O. Stelling, Brit. Chem Abstr. A. 814 (July 1931).
4. E. Ogawa, J. Chem. Soc. Japan, **51** (1930), 192.
5. Moissan, Traité de chemie minerale **5**, 900.
6. Woo and Jost, Journ. Amer. Chem. Soc. **53** (1931), 884.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ХИМИЯ

Н. Н. ВОРОЖЦОВ-младший и С. П. МИЦЕНГЕНДЛЕР

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРБЕНЗОЛА СО СРЕДНИМ И КИСЛЫМ СЕРНИСТЫМ НАТРИЕМ

(*Представлено академиком А. Е. Фаворским 15 X 1933*)

Относительно недавно установлено, что господствовавшее в течение десятилетий воззрение о неподвижности галоида в ароматическом ядре не соответствует действительности.

В частности, в применении к простейшему галоидопроизводному ароматического ряда, хлорбензолу, удалось показать, что из него, при достаточно высокой температуре (200—370°), возможно гладко получить, обменив хлор на гидроксил, соответственно аминогруппу, фенол, соответственно анилин. Нам представлялось интересным изучить взаимодействие хлорбензола со средним и кислым сернистым натрием, как известно легко реагирующими с алифатическими галоидопроизводными, с образованием сульфидов и меркаптанов. К моменту начала нашей работы, в литературе отсутствовали какие либо указания по данному вопросу, и лишь впоследствии появился реферат американского патента 1825662 (1), в котором кратко описывается получение тиофенола действием на хлорбензол водных растворов гидросульфидов [NaSH, $Ca(SH)]_2$, насыщенных под давлением сероводородом, в присутствии дифенилсульфида и дифенилового эфира, в автоклаве в течение 2—3 часов при 250°.

Наша работа была начата с изучения взаимодействия хлорбензола с водными растворами сернистого натрия. Опыты велись, по преимуществу, при температуре 350° в неподвижных и вращающихся стальных автоклавах. В качестве продуктов реакции удалось выделить дифенилсульфид $(C_6H_5)_2S$ и смесь тиофенола C_6H_5SH с фенолом C_6H_5OH. Дифенилсульфид был идентифицирован по температуре кипения 292° и окислением по Стенхаузу (2) хромовой кислотой, причем был получен с выходом, близким к количественному, дифенилсульфон, плавившийся после перекристаллизации из бензола при 126—127°.

Смесь тиофенола и фенола с преобладанием первого, полученная экстракцией эфиром подкисленной по удалении нейтральных веществ реакционной массы с последующей перегонкой остатка от упаривания эфирной вытяжки, кипела при 165—185°.

Для идентифицирования и разделения, смесь была обработана бромной водой, и полученный осадок — смесь дифенилдисульфида и трибромфенола — растворялся в разбавленной щелочи.

Нерастворившийся в щелочи осадок, дифенилдисульфид, перекристаллизовывался из спирта, из которого он был получен в красивых иглах, плавящихся при 60—61°. Трибромфенол подкислением выделялся из щелочного раствора и очищался перекристаллизацией из бензола, Т° пл. 93°. Количество тиофенола определялось также титрованием тиофенола иодом по Классону (3). Тиофенол можно освободить от фенола повторной обработкой смеси водой, в которой фенол растворим легче тиофенола.

Выход отдельных продуктов сильно меняется в зависимости от соотношения реагентов и условий реакции.

Уменьшение числа молей сернистого натрия на моль хлорбензола увеличивает выход дифенилсульфида, одновременно уменьшая выход кислых продуктов. Так при 0.5 моля 8% раствора Na_2S на моль хлорбензола, за 4 часа, при 350—360° и 180—190 атм., образуется 71.8—72.3% теории дифенилсульфида и 15.6—15.8% (в пересчете на тиофенол) кислых продуктов, в то время как при 4 молях выхода соответственно составляют 18% и 32%, а при 6 молях Na_2S дифенилсульфида образуется лишь 2.8—5.5%, а кислых продуктов 84—92%. В последнем случае содержание тиофенола в кислых продуктах было найдено равным 80—81.5%.

При применении большого избытка сернистого натрия, уменьшение времени реакции также сопровождается увеличением выхода дифенилсульфида и уменьшением выхода тиофенола.

Так, при применении тех же 6 молей 8% сернистого натрия при условиях аналогичных с последним упомянутым выше опытом, за 2 часа и 1 час образуются соответственно 78.2% и 48.4—63% смеси тиофенола с фенолом, 7.5% и 16.5—22.6% дифенилсульфида.

При прочих равных условиях, повышение температуры также уменьшает выход дифенилсульфида и повышает выход смеси тиофенола с фенолом, причем одновременно повышается процент тиофенола в кислых продуктах.

Вводя в реакционную массу дифенилсульфид в количестве 180% от веса хлорбензола, возможно ускорить образование тиофенола и подавить образование дифенилсульфида. Таким образом, за 1.5 часа с 3 молями Na_2S при 360—370° удается получить 76.6% смеси тиофенола с фенолом, содержащей 85% первого без образования новых количеств дифенилсульфида. Загруженный дифенилсульфид возвращается обратно.

Вышеприведенные закономерности проливают некоторый свет на механизм этой реакции.

Хлорбензол реагирует с сернистым натрием аналогично алифатическим галоидосоединениям, с образованием дифенилсульфида по уравнению

$$2\ C_6H_5Cl + Na_2S = (C_6H_5)_2S + 2\ NaCl. \qquad [1]$$

Реакция возможно идет в 2 фазы по схеме:

$$C_6H_5Cl + Na_2S = C_6H_5S\ Na + NaCl, \qquad [2]$$

$$C_6H_5S\ Na + C_6H_5Cl = (C_6H_5)_2S + NaCl. \qquad [3]$$

То, что реакция [3] в условиях процесса действительно идет, и при том с большой скоростью, показывает получение дифенилсульфида с выходом в 91% от вычисленного, при нагревании хлорбензола с эквивалентным количеством водного раствора тиофенолята в присутствии 0.5 моля свободного тиофенола в течение получаса до 350°.

Кроме этого, вследствие гидролиза Na_2S, хлорбензол реагирует с образующимися при гидролизе NaSH и NaOH с образованием тиофенола и фенола по уравнениям:

$$C_6H_5Cl + 2\ NaSH = C_6H_5SNa + NaCl + H_2S, \qquad [4]$$

$$C_6H_5Cl + 2\ NaOH = C_6H_5ONa + NaCl + H_2O. \qquad [5]$$

Вследствие того, что, как указано выше, хлорбензол быстро реагирует с тиофенолятом с образованием дифенилсульфида в реакционной массе

до полного исчезновения хлорбензола не накапливается значительных количеств тиофенола. Образование же значительных количеств тиофенола с одновременным исчезновением дифенилсульфида, при большой продолжительности реакции, при применении достаточных количеств сернистого натрия, может быть объяснено лишь тем, что во вторую фазу реакции дифенилсульфид реагирует с Na_2S и NaOH с образованием тиофенола и фенола по уравнениям:

$$(C_6H_5)_2S + Na_2S = 2\,C_6H_5SNa, \qquad [6]$$

$$(C_6H_5)_2S + 2NaOH = C_6H_5SNa + C_6H_5ONa + H_2O. \qquad [7]$$

Для окончательного подтверждения существования реакций [6] и [7] были поставлены опыты нагревания дифенилсульфида во вращающемся автоклаве с растворами сернистого и едкого натра. Опыты подтвердили, что дифенилсульфид действительно расщепляется обоими этими реагентами, причем, при действии сернистого натрия, получается смесь тиофенола с фенолом, содержащая около 75% тиофенола, а при действии едкого натра, в смеси содержится только 47% тиофенола. Это указывает на то, что в то время, как при действии едкого натра, реакция идет по уравнению [7], с сернистым натрием дифенилсульфид реагирует и по уравнению [6], и по уравнению [7] и при том примерно с равной скоростью. Тем самым мы считаем доказанным, что тиофенол и фенол, главным образом, образуются по уравнениям [6] и [7], образование же по уравнениям [4] и [5] имеет лишь подчиненное значение.

Кроме этого, при отсутствии избытка сернистого натрия, возможно превращение тиофенола в дифенилсульфид по уравнению:

$$2\,C_6H_5SH = (C_6H_5)_2S + H_2S, \qquad [8]$$

так как при нагревании хлорбензола с водным раствором 2 молей тиофенолята натрия и 1 молем тиофенола до 350° образуется дифенилсульфида 120% от вычисленного по уравнению [3], т. е. минимум 20% дифенилсульфида образуется по уравнению [8].

Все это указывает на аналогию механизма взаимодействия C_6H_5Cl с Na_2S с таковым же реакции C_6H_5Cl с NaOH, приводимыми Мейером и Бергиусом (4) и Хэлем и Бриттоном (5). Отличием реакции с Na_2S является ее большая гибкость: изменяя условия реакции, можно получить или свыше 70% дифенилсульфида или свыше 90% тиофенола, в то время как при действии едкого натра можно получить почти количественные выхода фенола, но ни в каких условиях не удается получить свыше 30% дифенилового эфира (6).

Для сравнения, были поставлены опыты взаимодействия хлорбензола с растворами кислого сернистого натрия NaSH, полученными насыщением сероводородом растворов Na_2S и NaOH. При этом, в соответствии с указаниями упомянутого выше американского патента, мы ожидали получить более хорошие выхода тиофенола. Опыты не подтвердили наших ожиданий. Выхода тиофенола и дифенилсульфида примерно соответствовали таковым же, полученным с применением сернистого натрия. Так, при применении на моль хлорбензола 1 моля 8.5% раствора NaSH образуется за 5 часов, при 350—360° 67% дифенилсульфида и 13% смеси тиофенола с фенолом, содержащей 79% тиофенола.

При увеличении числа молей NaSH до 4, выход дифенилсульфида уменьшается до 38.6%, а выход смеси тиофенола с фенолом увеличивается

до 51.6%. И в этом случае увеличение количества тиофенола, при увеличении числа молей NaSH объясняется расщеплением образовавшегося сперва дифенилсульфида, так как специальные опыты показали, что дифенилсульфид расщепляется растворами NaSH (несколько медленнее, чем Na_2S) также с образованием смеси тиофенола с фенолом, содержащей около 70% тиофенола.

Аналогично, как и при работе с Na_2S, выход дифенилсульфида можно уменьшить добавлением в реакционную массу дифенилсульфида, и при добавлении 180—200% $(C_6H_5)_2S$ от веса хлорбензола образование новых количеств дифенилсульфида может быть сведено к нулю. Однако, и при этом, выход тиофенола не поднимается выше 55%.

Таким образом, более хорошие результаты дает применение более дешевого сернистого натрия, при помощи которого возможно получить из хлорбензола, как хороший выход тиофенола (до 92%) и неплохой (свыше 70%) выход дифенилсульфида. При наличии соответственного автоклава, этот метод является, пожалуй, наиболее удобным, по доступности исходных материалов и простоте операций, способом получения тиофенола и дифенилсульфида.

Анило-красочный сектор
Гос. института высоких давлений
Ленинград.

Поступило в Редакцию
29 IX 1933.

CHEMIE

DIE REAKTION VON CHLORBENZOL MIT NATRIUMSULFID UND HYDROSULFID

Von N. WOROŻCOV-jr. und S. MIZENGENDLER

(Vorgelegt von A. E. Favorskij, Mitglied der Akademie, d. 15. X. 1933)

Bei Erwärmung von Chlorbenzol in einem Autoklav mit wässerigen Natriumsulfidlösungen während einiger Stunden bis auf 350—360° bilden sich Phenylsulfid, Thiophenol und Phenol. Die Bildung von Thiophenol und Phenol wird durch Verlängerung der Reaktionsdauer, Vergrösserung des Verhältnisses von Natriumsulfid zu Chlorbenzol und durch Erhöhung der Temperatur begünstigt. Gleichzeitig vermindert sich die Menge des gebildeten Phenylsulfids. Zum Beispiel, während vierstündiger Erwärmung Chlorbenzol mit 0.5 Mol achtprozentiger wässeriger Natriumsulfidlösung bis 350—360° bei 180—190 Atm. bilden sich 71.8—72.3% der Theorie des Phenylsulfids und 15.6—15.8% eines Gemisches von Thiophenol und Phenol. Bei Verwendung von 6 Molen Natriumsulfid in denselben Verhältnissen bildet sich nur 2.8—5.5% Phenylsulfid und 84—92% eines Gemisches von Thiophenol und Phenol, das 80—81.5% von ersterem enthält.

Thiophenol und Phenol bilden sich hauptsächlich aus dem primär aus Chlorbenzol gebildeten Phenylsulfid:

$$2C_6H_5Cl + Na_2S = (C_6H_5)_2S + 2NaCl,$$

nach den Gleichungen:

$$(C_6H_5)_2S + Na_2S = 2C_6H_5SNa,$$

$$(C_6H_5)_2S + 2NaOH = C_6H_5SNa + C_6H_5ONa + H_2O.$$

Natriumhydroxyd bildet sich aus Natriumsulfid infolge von Hydrolyse.

Dieses wurde bestätigt durch die Ergebnisse der Erwärmung des Phenylsulfids mit 8% Natronlauge und Natriumsulfid, bis 350—360°. Dabei wird Phenylsulfid fast vollständig gespaltet in ein Gemisch von Thiophenol und Phenol, welches bei der Verwendung des Natriumsulfids bis 75% und der Natronlauge bis 47% Thiophenol enthält.

Ähnliche Resultate ergab auch die Verwendung von Natriumhydrosulfidlösungen. Auch hier wird Thiophenol und Phenol durch die Spaltung des Phenylsulfids gebildet, was durch die Spaltung des Phenylsulfids bei Erwärmung mit Natriumhydrosulfidlösungen bewiesen worden ist. Die Ausbeuten mit Natriumhydrosulfid sind stets schlechter, als die bei der Verwendung des Natriumsulfids.

Spezielle Versuche erwiesen, dass bei den erwähnten Reaktionsverhältnissen auch folgende Reaktionen

$$C_6H_5Cl + C_6H_5SNa = (C_6H_5)_2S + NaCl,$$

$$2C_6H_5SH = (C_6H_5)_2S + H_2S$$

stattfinden.

Institut für Hochdruck.
Leningrad.

Eingegangen
d. 29. IX. 1933.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

1. Амер. пат. 1825662, Dow Chemical Co, изобрет. W. J. Hale, no CRl. 1931,II, 3264.
2. Stenhouse, Ann. **140**, 289.
3. P. Klason, T. Carlson, Ber. **39**, 738 (1906).
4. Meyer, F. Bergius, Ber. **47**, 3155 (1914).
5. W. Hale, E. C. Britton, Ind. & Eng. Chem. **20**, 114 (1928).
6. Н. Ворожцов-мл., А. Г. Ошуев, неопубликованная работа.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ХИМИЯ

Н. А. ГЕЛЬД и А. Д. ТКАЧЕВ.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ УГЛЕКИСЛОТЫ ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 5 XI 1933*)

Работами Райдила (1) и Лангмюра (2) было установлено, что мономолекулярные пленки нерастворимых в воде жирных кислот и спиртов, нанесенные на поверхность воды, уменьшают скорость ее испарения, оказывая некоторое сопротивление проникновению молекул воды через них. Величина этого сопротивления различна для различных пленок. Для мономолекулярных пленок лауриновой, стеариновой и олеиновой кислот удается обнаружить это сопротивление (Райдил) при скоростях испарения, приближающихся к теоретической, расчитанной по формуле Кнудсена. Согласно Лангмюра сопротивление пленки цетилового алкоголя настолько велико, что может быть замечено при атмосферном давлении. При нанесении высокомолекулярных жирных кислот, спиртов и эфиров на поверхность раствора эфира в воде, Лангмюр (2) обнаружил уменьшение скорости испарения эфира более чем в 10 раз. Причины столь значительного уменьшения скорости испарения эфира по Лангмюру лежат не в сопротивлении самой пленки, а в некотором дополнительном эффекте, ею вызываемом. При испарении раствора, содержащего летучий поверхностно-активный компонент, наблюдаются поверхностные токи — вздрагивания поверхности, обусловленные местными изменениями поверхностного натяжения раствора. Эти поверхностные токи способствуют диффузии молекул из нижележащих слоев раствора. Нанесение на поверхность такого раствора мономолекулярной пленки нерастворимого вещества, приостанавливают поверхностные токи, образуя под пленкой слой раствора, обедненный молекулами испаряющегося компонента, создавая, таким образом, дополнительное сопротивление испарению, по величине значительно превосходящее сопротивление самой пленки. Вследствие этого удается обнаружить влияние мономолекулярных пленок при атмосферном давлении.

Бэлл (3), исследуя влияние адсорбционных слоев трехххлоруксусной кислоты на скорость испарения хлора из четыреххлористого углерода, приписывает наблюденный им эффект уменьшения скорости сопротивлению самой пленки.

Настоящая работа имеет целью выяснение вопроса о сопротивлении адсорбционных слоёв водных растворов поверхностно-активных веществ испарению летучего компонента.

Нами исследовалось влияние бутилового изоамилового, гептилового и октилового спиртов и ортотолуидина на скорость испарения углекислоты из пересыщенных растворов.

Опыты производились следующим образом:

В стеклянную банку, предварительно тщательно вымытую горячей хромовой смесью, наливалось 25 см³ 0,4 n раствора Na_2CO_3. Банка закрывалась резиновой проб-

кой с тремя отверстиями, через одно проходила мешалка с ртутным затвором, в другое вставлялась пипетка с соляной кислотой одинаковой с содой концентрации, через третье отверстие банка соединялась с бюреткой, измерявшей выделившуюся во время опыта углекислоту. Сосуд помещался в термостат при 25°. Во время приливания соляной кислоты производилось перемешивание раствора посредством приспособления, позволявшего из опыта в опыт производить одно и тоже число оборотов мешалки. Если банка тщательно вымыта и не имет царапин, то выделение пузырьков углекислоты наблюдается только в промежуток времени от начала сливания раствора до окончания перемешивания. Поверхностно-активные вещества растворялись в соде.

Приводим результаты опытов:

Таблица — Tabelle 1
Изоамиловый спирт
Isoamylalkohol

c	σ	$\frac{v_0}{v_c}$
0	73.0	1.00
4.5	69.6	1.31
9.5	65.4	1.50
18.0	63.4	1.69
38.0	53.2	1.78
75.0	44.1	1.25
150.0	34.5	0.89

Таблица — Tabelle 2
n-Бутиловый спирт
n-Butylalkohol

c	σ	$\frac{v_0}{v_c}$
0	73	1
21	68.0	1.21
42	62.0	1.47
83	56.5	1.81
165	49.0	2.22
330	41.5	1.61
660	32	1.27

В этих таблицах буквой c обозначена концентрация поверхностно-активных веществ в миллимолях на литр, σ — поверхностное натяжение раствора, $\frac{v_0}{v_c}$ — отношение объема выделившейся углекислоты в отсутствие поверхностно-активного вещества к объему ее при данной концентрации за промежуток в 25 мин. Это отношение может служить мерой сопротивления испарению углекислоты из раствора.

Таблица — Tabelle 3
n-Гептиловый спирт
n-Heptylalkohol

c	σ	$\frac{v_0}{v_c}$
0	73.0	1.00
0.28	70.0	1.21
0.55	67.7	1.36
1.1	62.5	1 54
2.2	56.1	1.78
4.3	45.6	1.12
8.6	32.0	1.03

Таблица — Tabelle 4
орто-Толуидин
ortho-Toluidin

c	σ	$\frac{v_0}{v_c}$
0	73.0	1.00
32.7	65.4	1.35
65.5	57.7	1.30
93.0	53.0	1.64

Рассматривая полученные данные, видим, что для всех исследованных нами 4 поверхностно-активных веществ наблюдается резко выраженный максимум сопротивления испарению углекислоты из растворов, приходящийся на те концентрации поверхностно-активного вещества, при которых адсорбционный слой является не насыщенным.

Отношение $\left(\frac{v_0}{v_c}\right)_{max}$ остается постоянным и равным 18.0, за исключением бутилового спирта, где оно равно 2.22. Это указывает на то, что наблюдаемые нами эффекты должны быть объяснены не сопротивлением самой пленки, а сопротивлением слоя жидкости под ней. Основание для подобного рода заключений мы находим также и в следующем.

В опыте с изоамиловым спиртом (см. табл. 1) при концентрации его в 150 *мМ* наблюдается увеличение скорости испарения. Далее в опытах

с октиловым спиртом, подробности о которых мы здесь не приводим, давшие результаты аналогичные вышеописанным, нами было замечено, что, если прибавить октилового спирта больше того количества, которое может раствориться в данном объеме жидкости, наблюдается резкое повышение скорости испарения углекислоты, превышающее в 2—3 раза скорость испарения в отсутствии поверхностно-активного вещества. Этот эффект объясняется движением капелек октилового спирта по поверхности раствора. Подобное же можно наблюдать и с кристаллами ментола.

Эти опыты приводят нас к заключению, что причины изменения скорости испарения углекислоты из раствора в зависимости от концентрации и прохождение кривой через максимум следующие: прежде всего, представим себе, что мы имеем дело с поверхностно-активным веществом с очень малой упругостью пара. При малой концентрации этого поверхностно-активного вещества молекулы его в адсорбционном слое находятся в движении. По мере увеличения концентрации будет наблюдаться все большая стесненность в движении молекул и, наконец, при некоторой концентрации движение должно прекратиться. Это может наступить при тех величинах адсорбции, при которых молекулы лежат плоско. С этого момента адсорбционный слой приобретает максимальную возможную „прочность“, так как дальнейшее увеличение адсорбции вплоть до образования насыщенного мономолекулярного слоя вертикально ориентированных молекул, не должно существенно сказываться на прочности адсорбционного слоя, ввиду близких значений работ адхезии углеводородных концов молекул к воде и кохезии их (4). При образовании подобных пленок на поверхности раствора, содержащего летучий компонент, следует ожидать, что скорость испарения будет уменьшаться до предела, отвечающего той степени покрытия поверхности молекулами, при которой наступает прекращение их движения, т. е. в области ненасыщенного адсорбционного слоя. Дальнейшее увеличение концентрации молекул в поверхности не должно оказывать заметного влияния на скорость испарения. Мы здесь предполагаем, что причины уменьшения скорости испарения двояки: сопротивление самой пленки и сопротивление слоя жидкости под пленкой, образующегося вследствие „успокоения“ поверхности. Этот случай имеет место в опытах Лангмюра и Бэлла.

Если адсорбционный слой образуется молекулами поверхостно-активного вещества, обладающего значительной упругостью пара, то „успокоение“ поверхности нарушается испарением этих молекул. Так как скорость испарения пропорциональна концентрации, то можно ожидать что „прочность“ адсорбционного слоя будет меньше для насыщенного моно-молекулярного слоя, чем для ненасыщенного. При нанесении таких пленок на поверхность раствора, содержащего летучий компонент, будет наблюдаться прохождение скорости испарения через минимальное значение, отвечающее максимальной „прочности“ адсорбционного слоя.

Мы думаем, что с этим механизмом мы имеем дело в наших опытах по испарению углекислоты.

Представляло интерес сопоставить насколько максимум сопротивления испарению углекислоты совпадает с максимумом стабильности пузырька, измеренной методом Гарди.

Опыты наши велись в условях, описанных П. А. Ребиндером и Э. Венстремом (5) и Д. Талмудом и С. Суховольской (6), не предохраняя растворы от испарения. Результаты даны в таблицах 5, 6, 7, 8, в которых τ обозначает время жизни пузырьков в секундах.

Таблица — Tabelle 5

Изоамиловый спирт
Isoamylalkohol

σ	τ_{cek}
69.6	31.9
65.8	39.0
60.8	41.3
52 4	50.9
44.1	32.5
34.5	19.0
30.0	9.1
26.7	0

Таблица — Tabelle 6

n-Бутиловый спирт
n-Butylalkohol

σ	τ_{cek}
55.1	13.0
50.4	21.8
49.6	43.6
47.8	50.6
41.7	36.5
39.1	21.0
34.4	12.0
30.6	4.8

Таблица — Tabelle 7

n-Гептиловый спирт
n-Heptylalkohol

σ	τ_{cek}
62.4	2.1
59.8	3.5
53.1	23.0
48.5	32.0
46.9	24.0
41.3	12.0
32.0	0.0

Таблица — Tabelle 8

о-Толуидин
o-Toluidin

σ	τ_{cek}
73.0	0
71.8	8.3
66.6	10.7
65.2	13 5
61.8	16.3
55.7	16.8
54.7	17.3
53.3	14.3
50.4	11.7
49.7	7.7
48.5	6.2

Из приведенных таблиц следует, что время жизни пузырька имеет некоторый максимум при ненасыщенном адсорбционном слое. Сопоставляя концентрации, соответствующие максимуму стабильности пузырька и максимуму сопротивления испарению углекислоты, видим, что они лежат в близких областях. Причины, обуславливающие изменение стабильности пузырька и изменение скорости испарения углекислоты по концентрации поверхностно-активного вещества, являются общими и лежат в „прочности“ адсорбционного слоя.

Лаборатория физической химии
Института Механобр.
Ленинград.

Поступило в Редакцию
15 X 1933.

CHEMIE

DER EINFLUSS VON GRENZFLÄCHENAKTIVEN SUBSTANZEN AUF DIE VERDAMPFUNGSGESCHWINDIGKEIT VON KOHLENSÄURE AUS ÜBERSÄTTIGTEN LÖSUNGEN

Von N. HELD und A. TKAČEV

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied d. Akademie, d. 5. XI. 1933*)

Durch die Arbeiten von Rideal und von Langmuir wurde festgestellt, dass die monomolekularen Häutchen von in Wasser unlöslichen fetten Säuren und Alkoholen, wenn auf die Oberfläche von Wasser aufgetragen, dessen Verdampfungsgeschwindigkeit herabsetzen, indem sie dem Durchdringen der Wassermoleküle einen gewissen Widerstand entgegensetzen. Die Grösse des Widerstandes ist für verschiedene Häutchen verschieden. Für monomolekulare Häutchen von Laurin-, Stearin- und Oleinsäure gelingt es diesen Widerstand festzustellen (Rideal), bei Verdampfungsgeschwindigkeiten, welche der theoretischen, nach der Knudsenschen Formel berechneten nahe stehen. Nach Langmuir ist der Widerstand des Häutchens von Cetylalkohol gross genug, um bei atmosphärischem Druck merklich zu

werden. Bei Auftragen von hochmolekularen Fettsäuren, Alkoholen und Äthern auf die Oberfläche einer wässerigen Ätherlösung stellte Langmuir eine mehr als zehnfache Abnahme der Verdampfungsgeschwindigkeit des Äthers fest. Der Grund für eine so beträchtliche Abnahme der Verdampfungsgeschwindigkeit liegt nach Langmuir nicht in einem Widerstande des Häutchens selber, sondern in einer gewissen von letzterem hervorgerufenen weiteren Wirkung. Bei Verdampfung einer Lösung mit flüchtiger grenzflächenaktiver Komponente beobachtet man durch örtliche Änderungen der Oberflächenspannung bedingte Ströme oder Beben an der Oberflache. Diese Oberflächenströme begünstigen die Diffusion der Moleküle aus den tieferliegenden Schichten der Lösung. Das Auftragen auf die Oberfläche einer solchen Lösung eines monomolekularen Häutchens von unlöslicher Substanz bringt diese oberflächlichen Ströme zum Stillstand, indem unter dem Häutchen eine an Molekeln der flüchtigen (verdampfenden) Komponente ärmere Schicht entsteht, seitens welcher der Verdampfung ein weiterer, erheblich grösserer Widerstand geleistet wird, als der dem Häutchen an und für sich eigene. Dank diesem Umstande gelingt es, den Einfluss monomolekularer Häutchen unter atmosphärischem Druck nachzuweisen.

In seiner Untersuchung über den Einfluss der Adsorptionsschichten von Trichloressigsäure auf die Verdampfungsgeschwindigkeit von Chlor aus Tetrachlorkohlenstoff schreibt Bell die von ihm beobachtete Geschwindigkeitsabnahme dem eigenen Widerstande des Häutchens zu. Vorliegende Arbeit bezweckt eine Erläuterung der Frage vom Widerstande, welcher seitens der Adsorptionsschichten von wässerigen Lösungen grenzflächenaktiver Substanzen dem Verdampfen der flüchtigen Komponente entgegengebracht wird.

Wir untersuchten die Einwirkung von Butyl-, Isoamyl-, Heptyl- und Oktylalkohol und von Orthotoluidin auf die Verdampfungsgeschwindigkeit von Kohlensäure aus übersättigten Lösungen.

Die Versuche gestalteten sich folgendermassen:

In ein vorher sorgfältig mit heissem Chromgemisch ausgespültes Glasgefäss wurden 25 *kcm* von 0.4-proz. Na_2CO_3-Lösung gegossen. Das Gefäss war durch einen Gummipfropfen mit drei Öffnungen verschlossen, in deren eine ein Rührstäbchen mit Quecksilberverschluss eingelassen war, in die zweite eine Pipette mit Salzsäure von gleicher Konzentration mit dem Natron, durch die dritte Öffnung war das Gefäss mit einem Messglase verbunden, an welchem die während der Versuche ausgeschiedene Kohlensäure gemessen wurde Das Gefäss wurde in einen Thermostat bei 25° gestellt. Während des Zusetzens von Salzsäure wurde die Lösung anhaltend gerührt mittels einer Vorkehrung, welche es erlaubte von Experiment zu Experiment eine und dieselbe Anzahl von Umdrehungen des Rührstabs auszuführen. Wenn des Glasgefäss sorgfältig gewaschen und frei von Ritzen an der Innenfläche ist, so zeigt sich ein Ausscheiden von Kohlensäurebläschen nur während der Zeitspanne von Beginn des Abgiessens der Lösung bis zum Aufhören des Rührens. Die grenzflächenaktiven Substanzen wurden im Natron aufgelöst.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen (s. S. 297).

In dieser Tabelle ist mit c die Konzentration des Isoamylalkohols in Millimolen per Liter bezeichnet, mit σ die Oberflächenspannung der Lösung; mit $\frac{v_0}{v_c}$ — das Verhältnis des Volumens der in Abwesenheit von grenzflächenaktiver Substanz ausgeschiedenen Kohlensäure zu dem bei der angegebenen Konzentration erhaltenen, für ein Zeitintervall von 25 Min. Dieses Verhältnis kann ein Mass für dem Widerstand abgeben, welchen die Verdampfung der Kohlensäure aus der Lösung erfährt. In beiliegenden Tabellen (S. 297) sind durchweg dieselben Bezeichnungen gebraucht.

Aus der Betrachtung der hier erhaltenen Daten ersehen wir, dass für alle vier von uns untersuchten grenzflächenaktiven Substanzen der dem Verdampfen von Kohlensäure aus den Lösungen entgegengebrachte Widerstand ein scharf ausgesprochenes Maximum aufweist, entsprechend

denjenigen Konzentrationsgraden der gränzflächenaktiven Substanz, für welche die Adsorptionsschicht ungesättigt ist.

Des Verhältnis $(\frac{v_0}{v_c})_{max}$ bleibt konstant und gleich 1.80, mit Ausnahme des Butylalkohols, für welchen es 2.22 beträgt. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass die beobachteten Wirkungen durch den Widerstand nicht des Häutchens selber, sondern viel mehr der von unten daran grenzenden Flüssigkeitsschicht zu erklären sind. Eine Begründung für eine solche Auffassung bieten uns auch die nachfolgenden Befunde:

Im Versuch mit Isoamylalkohol (s. Tabelle 1) wurde bei einer Konzentration von 150 *mM* eine Steigerung der Verdampfungsgeschwindigkeit beobachtet. Ferner wurde im Laufe von Versuchen mit Oktylalkohol, deren Ergebnisse den obengeschilderten analog waren, auf deren Einzelheiten wir hier aber nicht eingehen, die Bemerkung gemacht, dass bei Zugabe von Oktylalkohol über das Mass des im gegebenen Volumen der Flüssigkeit lösbaren Betrages hinaus eine jähe Steigerung der Verdampfungsgeschwindigkeit der Kohlensäure sich beobachten lässt, bis auf das 2—3-fache vom der gewöhnlichen, in Abwesenheit von grenzflächenaktiver Substanz nachweisbaren Geschwindigkeit. Diese Wirkung ist wohl durch Bewegung von Oktyalkoholtropfen an der Oberfläche der Lösung zu erklären. Ähnliches lässt sich auch mit Mentholkristallen beobachten.

Diese Versuche lassen uns für die Veränderung der Verdampfungsgeschwindigkeit der Kohlensäure mit dem Konzentrationsgrade der Lösung und für das Auftreten des Maximums auf die nachfolgenden Ursachen schliessen: zu allererst nehmen wir an, dass uns eine grenzflächenaktive Substanz mit sehr geringem Dampfdruck vorliegt. Bei schwacher Konzentration des Substanz sind deren in der Adsorptionsschicht befindlichen Molekeln in Bewegung begriffen. Bei Anwachsen der Konzentration wird sich eine immer steigende Hemmung dieser Bewegung bemerkbar machen, bis schliesslich bei einen gewissen Konzentrationsgrade Stillstand eintritt. Dieses kann bei solchen Stärken der Adsorption geschehen, für welche die Molekeln flach zu liegen kommen. Von diesem Augenblicke an erlangt die Adsorptionsschicht ihre grösstmögliche „Festigkeit", da eine weitere Steigerung der Adsorption bis zur Bildung einer gesättigten monomolekularen Schicht von vertikal gerichteten Molekeln die Festigkeit der Adsorptionsschicht kaum beeinflussen dürfte — bei der grossen Nähe der Werte von Adhäsionsarbeit der Kohlenwasserstoffenden der Molekeln mit Wasser und von ihrer Kohäsionsarbeit. Bei der Bildung von derartigen Häutchen an der Oberfläche einer Lösung mit flüchtigem Bestandteil ist zu erwarten, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit bis zu einem gewissen Grenzwerte abnehmen wird. Dieser Grenzwert entspricht dem Grad von Überdeckung der Oberfläche mit den Molekeln, bei welchem deren Bewegung ins Stocken gerät, d. i. im Gebiete der ungesättigten Adsorptionsschicht.

Eine weitere Steigerung der Konzentration an der Oberfläche darf keine merkliche Wirkung auf die Verdampfungsgeschwindigkeit ausüben. Dabei nehmen wir für die Abnahme der Verdampfungsgeschwindigkeit zweierlei Gründe an: Widerstand des Häutchens selber und Widerstand der aus Anlass eingetretener „Beruhigung" der Oberfläche darunter sich bildenden Flüssigkeitsschicht. Dieser Fall stellt sich in Langmuir's und in Bell's Versuchen ein.

Wenn die Adsorptionsschicht von Molekeln einer grenzflächenaktiven Substanz mit hohem Dampfdruck gebildet wird, so wird die „Beruhigung"

der Oberfläche durch das Verdampfen dieser Molekeln gestört. Da die Verdampfungsgeschwindigkeit der Konzentration proportional ist, so kann man erwarten, dass die „Festigkeit" der Adsorptionsschicht für die gesättigte monomolekulare Schicht geringer sein wird als für eine ungesättigte. Bei Auftragen von solchen Schichten auf die Oberfläche einer Lösung mit flüchtiger Komponente wird für die Verdampfungsgeschwindigkeit ein Minimalwert beobachtet werden, welcher der maximalen „Festigkeit" der Adsorptionsschicht entspricht.

Wir glauben, dass ein solcher Mechanismus in unseren Versuchen über Verdampfung der Kohlensäure obwaltet.

Es war von Interesse vergleichshalber zu ermitteln, in welchem Masse das Maximum des der Verdampfung entgegengesetzten Widerstandes mit dem Maximum der an der Hand von Hardy's Methode bestimmten Stabilität des Bläschens zusammentrifft.

Diese Versuche wurden in den bei P. Rehbinder und E. Wenström und bei D. Talmud und S. Suchowolskaja geschilderten Verhältnissen ausgeführt, ohne die Lösungen vor dem Verdampfen zu schützen. Die Ergebnisse sind in Tabellen 5, 6, 7, 8 gegeben (S. 299), wo mit τ die Existenzdauer der Bläschen in Sekunden bezeichnet ist.

Aus den angeführten Tabellen folgt, dass die Existenzdauer des Bläschens ein gewisses Maximum bei ungesättigter Adsorptionsschicht aufweist. Bei Vergleichen der Konzentrationsgrade, welche dem Maximum der Stabilität des Bläschens und dem Maximum des von der Verdampfung der Kohlensäure geleisteten Widerstandes entsprechen, ersieht man dass diese Werte einander nahe zu liegen kommen. Die massgebenden Ursachen sind für beiderlei Erscheinungen gemein und bestehen in der „Festigkeit" der Adsorptionsschicht.

Laboratorium der Physikalischen Chemie
des Instituts fur Mechanische Aufbereitung
der Kohle und Erze. Leningrad.

Eingegangen
15. X. 1933.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

1. Rideal, Journ. of Phys. Chem,, 29, 1585, 1925.
2. I. Langmuir & D. Langmuir, Journ. of. Phys. Chem. 31, 1719, 1927.
3. R. P. Bell, Journ. of Phys. Chem., 33, 99, 1929.
4. Harkins, Clark & Roberts, Journ. Amer. Chem. Soc. 702, 1920.
5. P. Rehbinder u E. Wenström, Koll. Z., 53, 145, 1930.
6. D. Talmud u. S. Suchowolskaja, Z. für Ph. Ch., 154, 277, 1931.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

БИОЛОГИЯ

С. А. РОЗОВ

РОЛЬ ПЧЕЛ В ПЕРЕКРЕСТНОМ ОПЫЛЕНИИ ЦВЕТОВ ПОДСОЛНЕЧНИКА

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 5 XI 1933*)

Работа проводилась в целом ряде различных зон СССР (Центр. черноз. Обл., Украина, Сев. Кавказ, Крым, Урал, Башкирия и Зап. Сибирь) непосредственно в условиях с.х. производства, на посевах совхозов и колхозов.

Помимо параллельно изучавшихся вопросов биологии цветения, процесса опыления и способов переноса пыльцы, взаимоотношений насекомых и в частности пчел с цветами подсолнечника и постановки целого ряда других вспомогательных тем, основное внимание было уделено изучению роли пчел, как переносчиков пыльцы, в повышении завязности и урожайности подсолнечника, а также определению количества пчел необходимого для опыления для этой цели и размеров имевшихся на пасеках запасов нектара и пыльцы в связи с использованием их пчелами.

Роль пчел, как переносчиков пыльцы на цветах подсолнечника, особенно резко проявилась в опытах с изоляторами. В то время как на 10-метровых площадках, изолированных от доступа пчел и других насекомых, завязность была ничтожная, под такими же изоляторами, но в которых были помещены небольшие улейки с пчелами, завязность и урожайность были, наоборот, наиболее высокими.

Пчелы посещают цветы подсолнечника преимущественно с целью собирания нектара. Цветы в пыльниковой стадии цветения, как выделяющие больше нектара, посещаются в 3—5 раз больше, чем в пыльцевой стадии цветения. Для полноты опыления нужно в среднем не менее 10-кратного посещения цветов пчелами.

Опыты, проведенные непосредственно в условиях с.х. производства, указывают, что пчелы не только могут заменить диких насекомых — опылителей, а значительно (не менее 25—30%) поднимают опыленность и завязность цветов подсолнечника. Роль пчел как опылителей резче проявляется на посевах с хорошим состоянием растений, которые с одной стороны больше выделяют нектара и тем самым больше привлекают к себе пчел, а с другой стороны могут „выкормить" и больший процент завязавшихся семянок. Количество пчел, необходимое для опыления посева, равно следующему выражению:

$$\frac{a.b}{c.d.e},$$

где a — количество цветов на посеве, b — число посещений пчелами одного цветка, нужное для опыления, c — количество вылетов пчел из улья за день, d — продолжительность одного вылета, e — скорость посещений пчелами цветов подсолнечника. Разделив полученную величину на

количество пчел, вылетающих из одного улья (10—15 тысяч), можно получить и размер необходимой для данного посева опылительной пасеки.

После соответствующих поправок на различные условия деятельности пчел, например, отвлечение их на другую нектароносную растительность, оказалось, что *на каждый гектар посева нужно не менее одной пчелиной семьи.*

Запасы нектара в цветах подсолнечника определялись параллельно двумя методами: 1) отбор нектара производился капиллярами (тоненькими стеклянными трубочками, всасывающими нектар в силу волосоности) по разнице в весе последних до и после отбора и 2) путем выкачивания его из цветов на специально приспособленной для этого молочной центрифуге. Оказалось, что пчелы используют обычно лишь меньшую часть имеющегося в цветах нектара.

Изложенная работа указывает, что крупные посевы подсолнечника должны быть обеспечены опылительными пасеками, пчелы которых не только заменят диких опылителей, но смогут и значительно увеличить, благодаря своей опылительной деятельности, завязность, а, следовательно, и урожайность подсолнечника. Кроме того такие пасеки дают и хороший доход медом.

Научно-исследовательский институт пчеловодства Всесоюзной академии сельскохозяйственных наук им. В. И. Ленина. Тула.

Поступило в Редакцию 25 X 1933.

BIOLOGY

THE ROLE OF THE BEES IN THE CROSS-POLLINATION OF THE SUNFLOWER

By S. ROZOV

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy of Sciences, 5. XI. 1933*)

The present work has been performed under ordinary agricultural conditions on the fields of state and collective farms in various zones of the USSR (the Central Black Soil District, the Ukraine, the North Caucasus, the Crimea, the Ural Mts., Bashkiria, and Western Siberia).

Apart from simultaneously studying the problems of the biology of flowering, the process of pollination, the methods of the transfer of pollen, the relationship between the insects (bees in particular) and the flowers, and a number of other auxiliary subjects, we have concentrated our attention upon studying the role of bees as pollen carriers in promoting the fertilization of ovules and in increasing the yield of sunflower seed, and also upon determining the quantity of bees necessary for that purpose and the available amount of nectar and pollen in connexion with their consumption by bees.

The role of bees as pollen carriers was particularly strongly marked in the experiments with isolators (ten meter plots to which bees and other insects had no access). There was almost no fertilization of ovules in the

solators, while the fertilization of ovules and the yield were highest when small beehives were placed in the isolators.

Bees visit the flowers chiefly for the purpose of collecting nectar. The flowers in the antheral stage of florescence, as secreting more nectar, are visited by bees 3—5 times as often as in the stigmatic stage of florescence. In order to secure a complete pollination, the flowers must bu visited by bees no less than ten times on an average.

Experiments conducted on fields sown with sunflower show that bees not only can replace wild pollen carriers but also increase the pollination and the fertilization of ovules considerably (no less than 25—30%). The role of bees as pollen carriers is more conspicuous when the plants are in good condition, since in that case they secrete a greater amount of nectar and thereby attract bees to a greater degree, on the one hand, and, on the other hand, they can provide for the development of a greater percentage of achenes. The quantity of bees required for the pollination of a crop of sunflower is equal to the expression:

$$\frac{a.\ b.}{c.\ d.\ e.},$$

where a is the quantity of flowers on a given area, b — the number of times bees must visit a flower in order to effect its pollination, c — the number of times bees leave the hive in the course of a day, d — the length of a single spell of visiting the flowers (i. e. the time during which a bee remains out in the field), e — the rate of visiting the flowers. Dividing the quantity obtained by the quantity of bees working for one hive (10—15 thousand), we obtain the number of hives necessary for the pollination of the flowers on a given area.

Due allowances were made for various circumstances attending the activity of bees, as for instance their being diverted to other nectariferous plants, and it was found that no less than one colony of bees is needed for a hectare of crop.

The amount of nectar in the flowers was determined by two parallel methods: 1) nectar was collected by means of capillaries (very slender glass tubes which, in virtue of capillarity, suck nectar in) and the difference in weight of the capillaries before and after the collecting of nectar was measured; 2) nectar was pumped from the flowers by means of a centrifugal machine specially adapted for the purpose. It was found that bees usually consume only the lesser part of the available nectar.

The foregoing statements indicate that large areas sown with sunflower must be provided with apiaries for pollinating purposes. The bees of such apiaries not only will replace wild pollen carriers, but, owing to their pollinating activity, will considerably increase the fertilization of ovules and, hence, the yield of sunflower seed. Moreover, such apiaries will pay well in honey.

The Institute of Apiculture
of the All-Union Academy of Agricultural Sciences.
Tula.

Received
25. X. 1933.

Доклады Академии Наук СССР 1933
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

М. Х. ЧАЙЛАХЯН

ВОЗРАСТ РАСТЕНИЙ И ФОТОПЕРИОДИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

(Представлено академиком А. А. Рихтером 10 XI 1933).

Формативное действие света на растения особенно резко выявляется при изменении соотношения между продолжительностью светлой и темной частей суток (фотопериодизм).

Большой теоретический интерес, который вызывает явление фотопериодизма и возможные перспективы его практического использования были отмечены большим количеством исследований, направленных к выяснению внутренних причин этого явления. Собранный огромный фактический материал, однако, не дает возможности итти дальше констатации тех сдвигов в ходе физиологических процессов, которые являются следствием действия измененной длины дня. Выяснение первоначальных реакций, определяющих в дальнейшем эти сдвиги, возможно при условии изучения состояния растения до и в первые моменты изменения светового режима, когда видимых результатов на лицо еще нет. Классическая постановка опытов с фотопериодизмом, когда растения при прочих равных условиях получают световой день различной продолжительности в течение всего цикла развития исключает возможность постановки такой задачи. Существование факта фотопериодической индукции (или последействия) позволило приблизиться к разрешению этой задачи первоначально со стороны выявления стадии развития растения, наиболее восприимчивой к изменению длины дня и характера фотопериодической реакции, имеющей место при этом.

С этой целью летом 1933 г. при вегетационном домике Ленинградского института прядильных культур, были поставлены опыты с просом *Panicum miliaceum, v. effusum* (Саратовской опытной станции). Семена в сухом виде были посеяны в почву в митчерлиховские сосуды 2 июня, причем в каждом сосуде в дальнейшем было оставлено по 6 растений. После появления всходов 10 VI, часть растений в 2 сосудах была выставлена в темный домик, где, в течение 7 суток, растения получали 10 часов света ежедневно, а на остальные 14 часов стенки и крыша домика плотно прикрывались, оставляя растения в темноте. Свободная вентиляция воздуха и уравнивание температуры воздуха внутри домика с температурой наружного воздуха достигались при помощи специальных вентиляционных приспособлений. Остальные растения в это время находились наружу и в естественных условиях освещения. По истечении 7 суток первые растения были вынесены из темного домика, и на их место были поставлены новые растения в 2 сосудах (повторность в опыте двукратная). Таким образом растения сменялись 8 раз, причем охвачен был период развития растений в 56 дней, — с 10 июня по 5 августа. Всего к 5 VIII имелось 9 групп — вариантов растений: I — получившая короткий день с момента появления всходов первые 7 дней: 1—7 дн., II — в возрасте

7—14 дн., III—14—21 дн., IV—21—28 дн., V—28—35 дн., VI—35—42 дн., VII—42—49 дн., VIII—49—56 дн. и IX—N, стоявшая при естественных условиях освещения в течение всего времени опыта. После этого растения были оставлены до 31 августа наружу в условиях нормального освещения, когда опыт был закончен. Влажность почвы в сосудах регулировалась равномерной поливкой их.

По вполне идентичной схеме были поставлены параллельные опыты, в которых растения подвергались последовательному семидневному действию не короткого 10-часового дня, а непрерывного дня, складывающегося из нормального солнечного света плюс электрическое освещение лампой

Действие короткого дня на растения проса различного возраста.

The action of the short day upon plants of millet of different ages.

в 200 свечей на расстоянии одного метра в ночное время. Однако, действие 24-часового дня в течение 7 дней сравнительно с нормальным 17—18-часовым днем (условия г. Ленинграда) было настолько незначительно, что в дальнейшем приводятся только результаты действия укороченного 10-часового дня.

Действие короткого дня на просо сводится, как известно, к сильному ускорению процессов плодообразования и резкому торможению роста растений. Несмотря на сравнительно короткий семидневный промежуток времени, пребывание растений на 10-часовом дне наложило резкий отпечаток на рост растений, причем степень чувствительности растений в разных стадиях развития оказалась крайне различной. Наиболее яркая картина получилась к концу опыта, когда выявилась ростовая реакция растений, захваченных короткодневным периодом в разные стадии развития, начиная от появления всходов и кончая стадией выбрасывания метелок.

На самой ранней стадии развития, непосредственно после появления всходов, растения оказываются весьма чувствительными к тормозящему рост действию короткого дня, затем степень чувствительности падает вплоть до растений месячного возраста (V—28—35 дней), когда вновь резкое торможение роста говорит о крайне повышенной восприимчивости

растений к изменению длины дня, медленно убывающей дальше с возрастом растений. На фотографии как раз и представлены растения, последовательно подвергавшиеся действию короткого дня, заснятые в конце опыта 30 VIII. Здесь ясно видно, как растения различного возраста реагировали в отношении роста, общего развития и структуры куста.

Ближайший анализ данных динамики роста показал, что в кривой роста опытных растений проса период максимального прироста падает на 28—35 дней от появления всходов (V). Таким образом в жизни растений существуют два периода в их развитии, когда изменение светового режима вызывает в них наиболее глубокие изменения в ходе физиологических процессов, обуславливающих рост растений. Это, во первых, период наиболее раннего развития растений с момента их появления на свет (I) и, во вторых, период максимального роста растений (V), у проса проходящий после фазы кущения.

Говоря о степени чувствительности растений к изменению длины дня в разных стадиях, нужно иметь в виду, что конечные результаты должны быть отнесены к тому состоянию (высоте) растений, в котором они начали подвергаться опытной обработке. В прилагаемой таблице представлены величины роста растений каждого варианта после начала действия коротким днем до конца опыта, отнесенные к росту контрольных растений за это же время.

Таблица — Table 1

Высота растений (в сантим.) The height of the plants (in centimeters)	Периоды Periods								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	N
Высота растений к концу опыта The height of the plants by the end of the experiment	57	72	86	92	55	65	80	84	100
Прирост с начала действия коротким днем до конца опыта Increase in height from the beginning of the action of the short day to the end of the experiment	54	67	78	78	33	21	18	12	—
Прирост за это же время у контрольных (N) Increase in height of control plants (N) during the same period	97	95	92	86	78	56	38	24	—
Скорость роста по отношению к N, если N = 100 The rate of growth in relation to N, if N = 100	53	70	85	91	42	37	47	50	100

Накопление сухого вещества было учтено после окончания опытов. Из данных таблицы 2 видно, что накопление сухого вещества, как в надземных частях растения, так и в корнях, изменяется параллельно с ростом растений.

Таблица — Table 2

Сухой вес (в граммах) одного растения Dry weight (in grams) of one plant	Периоды Periods								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	N
Сухой вес надземных частей Dry weight of the above ground parts	2.86	3.02	3.73	3.71	2.67	3.06	3.87	3.94	4.26
Сухой вес корней Dry weight of the roots of one plant	—	0.41	0.75	0.59	0.37	0.48	0.71	0.70	0.92
Сухой вес всего растения Dry weight of one plant	—	3.43	4.48	4.30	3.04	3.54	4.58	4.64	5.18

Наименьшее накопление сухого вещества оказалось у растений, подвергавшихся действию короткого дня после появления всходов (I) и в стадии максимального роста (V), увеличиваясь у других опытных растений в соответствии с их высотой.

Изменение светового режима в различных стадиях развития сказалось не только на росте растений и накоплении сухого вещества, но и на общей структуре куста и наступлении процессов плодообразования.

Таблица — Table 3

Структура куста (M из 12 определений) Structure of the plant (M from 12 determinations)	Периоды Periods								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	N
Число междоузлий на 1 растение The number of internodes in one plant	3.1	4.0	6.4	7.5	8.1	7.5	8.0	7.7	8.6
Число боковых ветвей побегов The number of side shoots	0.5	0.9	0.2	0.2	0.3	0.1	0.1	0	0
Длина метелки от основания пластинки верхнего листа The length of the panicle from the upper leaf base	29	27	23	22	8	15	16	15	19

Характерные признаки для растений проса, выращиваемых на коротком дне, — уменьшение числа междоузлий, развитие боковых побегов — среди опытных растений имелись только у тех, которые подвергались действию короткого дня в ранние стадии развития (I, II и III). Следовательно, основные черты растения, его *habitus*'а, определяются тем фотопериодом, в условиях которого проходят первые дни развития растений после появления их на свет, и не могут быть изменены в последующих стадиях.

Длина оси соцветия находится в связи с ускорением фазы выбрасывания метелок. Наибольшее ускорение в наступлении этой фазы сравнительно с контрольными наблюдалось в случае действия коротким днем на ранние стадии развития в особенности на растения в возрасте 7—14 дней (II), постепенно ослабевая в дальнейших стадиях.

Таблица — Table 4

Появление метелок (в днях) The apperance of panicles (in days)	Периоды Periods								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	N
Время от посева до начала появления метелок Period of time from sowing till the appearance of panicles	35	35	41	43	43	47	49	52	49
Время от начала действия коротким днем до начала появления метелок Period of time from the beginning of the short day treatment till the appearance of panicles	35	28	27	22	15	12	7	0	—
Тоже для контрольных (N) The same for the control plants (N)	49	42	35	28	21	14	7	0	—
Степень ускорения начала появления метелок по отношению к N, если N = 100 The acceleration of the appearance of panicles in relation to N, if N = 100	140	150	133	127	140	117	100	—	100
Тоже для полной фазы выметывания The same for the whole phase of panicle formation	139	147	133	127	173	118	92	—	100

Цифры 1-й строки таблицы 4, однако, не могут дать представления о степени чувствительности растения в разных стадиях развития по самому характеру опытов: разновременное действие коротким днем в течение 56 дней. О чувствительности растений в сторону ускорения репродукции под влиянием короткого дня можно судить по ускорению в отношении к контрольным растениям, исчисленному в каждом варианте с момента опытной обработки (последние две строки таблицы 4). Здесь ясно намечаются два максимума реагирования растений на короткий день: II период — 17—14 дней и V период — 28—35 дней.

В первые стадии своего развития и значительно позже в стадии максимального роста в растительных тканях проходят такие физиологические процессы, которые приводят к максимальной фотопериодической реакции как в отношении роста и накопления сухого вещества, так и в отношении ускорения репродукции.

В частности резко тормозящее, как бы парализующее рост не только главной, но и боковых осей соцветий, действие короткого дня, в период когда обычно происходит максимальный рост растений (V), привело к тому, что в течение ряда дней эти растения имели вид комового проса, резко отличаясь от развесистых метелок соседних растений.

Лаборатория биохимии и физиологии растений
Академии Наук. Ленинград

Поступило в Редакцию
25 X 1933.

PLANT PHYSIOLOGY

THE AGE OF PLANTS AND THE PHOTOPERIODIC REACTION

By M. ČAJLAHJAN

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy of Sciences, 10. XI. 1933*)

The formative action of light upon plants is particulary clearly marked when the relation between the lengths of day and night changes (photoperiodism).

The great theoretical interest attaching to the phenomenon of photoperiodism and the possible prospect of its practical utilization have been indicated by a great number of investigations undertaken for the purpose of inquiring into the inner causes of the phenomenon. The huge amount of accumulated data enables one, however, to go no further than to record the changes in the physiological processes resulting from the action of the changed length of the day. The ascertainment of the original reactions determining these changes is possible if the condition of the plant is studied before and during the first moments of the change of the light regimen, when there are no visible results as yet. The standard method of experiments with photoperiodism, — the changing of the length of the day, other things being equal, during the whole cycle of the development of the plant, — does not leave room for such a study. The existence of the photoperiodic induction (or afteraction) has rendered it possible to approach the solution of the problem, i. e., in the first place, to find out in what stage of its development the plant is most sensitive to the change of the length of the day and to determine the nature of the corresponding photoperiodic reaction.

For that purpose experiments with the millet *Panicum miliaceum, v. effusum* (of the Saratov experimental station) were made during the summer of 1933 at the greenhouse of the Leningrad Institute of Textile Crops. The dry seeds were sown into the soil in Mitscherlich vessels on the second of June, 6 plants being left later on in each vessel. After the appearance of the sprouts on the tenth of June, part of the plants in two vessels was placed into the dark house, where plants were exposed to light for 10 hours a day during a period of 7 days. For the remaining 14 hours, the walls and the roof of the house were closely covered, thus leaving the plants in the dark. A free circulation of air and the bringing of the temperature of the air inside the house down to the level of that outside was secured by means of special ventilation devices. The remaning plants were at that time exposed to natural light conditions. At the end of a term of 7 days the first plants were removed from the dark house and replaced by new plants in two vessels (the experiment was duplicated). In this way the plants were replaced eight times, a period of 56 days being covered — from the tenth of June to the fifth of August. There were by the fifth of August 9 groups — variants of plants: I — plants subjected to the action of the short day from the moment of the appearance of sprouts, during the first 7 days at the age of 1—7 days, II — at the age of 7—14 days, III — 14—21 days, IV — 21—28 days, V — 28—35 days, VI — 35—42 days, VII — 42—49 days, VIII — 49—56 days, and IX — N, plants exposed to natural light conditions during the whole time of the experiment. Afterwards the plants were left exposed to natural light conditions till the thirty first of August, when the experiment was completed. The humidity of the soil in the vessels was regulated by uniform watering.

According to an identical plan, parallel experiments were made in which plants were exposed during seven consecutive days to the action of a continuous day, i. e. to normal sunlight in the day and to electrical light (produced by a lamp of 200 candle powers one meter distant) in the night.

However, the action of the 24 hour day during 7 consecutive days as compared with the normal 17—18 hour day (in Leningrad) was so insignificant that only the results of the action of a shortened 10 hour day are given below.

The action of the short day upon millet results, as is well known, in a strongly marked acceleration of the processes of fruit formation and a decided retardation of the growth of the plants. Notwithstanding the comparatively short period of seven days, the exposure of the plants to daylight for only ten hours produced a well marked effect upon the growth of the plants, the degree of the sensitivity of the plants in different stages of development varying a great deal. The growth reaction of the plants subjected to the action of the short day in different stages of their development, from the stage of the appearance of sprouts to the stage of the formation of panicles, revealed itself most clearly towards the end of the experiment.

In the earliest stage of their development, immediately after the appearance of sprouts, the plants prove to be very sensitive to the growth-retarding action of the short day, then the degree of sensitivity diminishes until the age of a month is reached (V — 28—35 days) when again a strongly marked retardation of growth indicates a greatly increased sensitivity to the change of the day length. This renewed sensitivity slowly decreases later on with the ageing of the plants.

The photograph shows plants subjected successively to the action of the short day at the end of the experiment — the 30th of August. It clearly shows how plants of different ages reacted in respect of growth, general development, and structure of the plant.

A closer analysis of the growth dynamics showed that in the growth curve of the plants experimented upon the period of maximum growth falls upon the 28—35 days from the appearance of sprouts (V). Thus, in the life of plants there are two periods of their development when the change in light regimen causes the greatest changes in the physiological processes of the their growth. It is, in the first place, the earliest period of their development from the moment of the first appearance of sprouts (I) and, in the second place, the period of maximum growth (V), which, as far as millet is concerned, follows the phase of the development of side shoots.

When considering the sensitivity of the plants to the change of the day length in different stages of their development, it is necessary to take into account that the final results must be referred to the state (height) in which the plants were first subjected to experimental treatment. Table 1 shows the growth values of the plants of each variant from the beginning of the action of the short day to the end of the experiment in relation to the growth values of the control plants during the same period.

The accumulation of the dry substance was calculated when the experiments were completed.

Table 2 shows that the accumulation of the dry substance both in the parts of the plant above the ground and in its roots changes with the growth of the plant in a parallel manner.

The least accumulation of the dry substance was observed in plants subjected to the action of the short day immediately after the appearance of sprouts (I) and in the stage of the maximum growth (V). In other plants experimented upon it was greater in accordance with their height.

The change of light regimen in different stages of development produced an effect not only upon the growth of the plants and the accumulation of the dry substance, but also upon the general structure of the plant and the process of fruit formation, as is shown in table 3.

The characteristics of millet subjected to the action of the short day — the decrease of the numbur of internodes, the development of side shoots — were observed only in those plants which were subjected to the action of the short day in the early stages of their development (I, II, and III). Therefore, the principal features of the structure of the plant, its habit, are determined by the photoperiod of the first days of the development of the plants after the appearance of sprouts, and cannot be changed in subsequent stages.

The length of the axis of inforescence is connected with the acceleration of the phase of the formation of panicles. The greatest acceleration of that phase as compared with the control plants was observed when the plants were subjected to the action of the short day in the early stages of their development, particularly at the age of 7—14 days (II). This acceleration diminished gradually in subsequent stages.

The figures of the first line of table 4, however, cannot give an idea of the sensitivity of the plant in the different stages of its development, because of the very nature of the experiment: the plants were subjected to the action of the short day during different periods of time in the course of 56 days. One can judge of the sensitivity of the plants in respect of the acceleration of reproduction under the influence of the short day from the

acceleration in relation to the control plants calculated for each variant from the beginning of experimental treatment (the two last lines of table 4). Two maxima of reaction to the action of the short day are clearly observable here: II period — 7—14 days and V period — 28—35 days.

In the first stages of the development of the plant and considerably later in the stage of the maximum growth, the physiological processes in the plant tissues are such as to lead to the maximum photoperiodic reaction in relation to the growth and the accumulation of the dry substance as well as in relation to the acceleration of reproduction.

The markedly retarding and, as it were, paralysing action of the short day upon the growth of not only the principal axis but also of the lateral axes of inflorescences at the time when the maximum growth usually takes place (V) resulted in the fact that for several days these plants had compact panicles and differed markedly from the spreading panicles of the neighbouring plants.

Laboratory of Biochemistry and Plant Physiology
of the Academy of Sciences. Leningrad.

Received
25. X. 1933.